

Cristian Andrey Momoli Salla

**COMPLEXOS DE RUTÊNIO APLICADOS EM OLEDs:  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold

Florianópolis  
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Salla, Cristian Andrey Momoli Salla  
Complexos de Rutênio Aplicados em OLEDs : Síntese e  
Caracterização / Cristian Andrey Momoli Salla Salla ;  
orientador, Ivan Helmuth Bechtold - Florianópolis, SC, 2015.  
128 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.  
Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Complexos de Rutênio. 3. Eletrônica  
Orgânica. 4. OLED. I. Bechtold, Ivan Helmuth. II.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Física. III. Título.

Cristian Andrey Momoli Salla

**COMPLEXOS DE RUTÊNIO APLICADOS EM OLEDs:  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de “Mestre em Física” em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 7 de agosto de 2015.

---

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego,  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Física  
Da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

**Banda Examinadora:**

---

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Física

---

Prof. Dr. Welber Gianini Quirino  
Membro Externo  
Universidade Federal de Juiz de Fora - Departamento de Física

---

Prof. Dr. Bernardo de Souza  
Membro Titular  
Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Química

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos  
Membro Titular  
Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Física



*Aos meus pais, Marizete e Aristides, e  
em especial a minha esposa, Marina.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Deus de infinita bondade pelo dom da vida e pelas oportunidades ao longo da caminhada.

A minha querida família pelo apoio e carinho.

A minha amável esposa, Marina, por todo o amor, compreensão e apoio.

Ao orientador Prof. Dr. Ivan Bechtold, pela amizade, confiança, incentivo, conhecimentos e experiências compartilhadas e oportunidade de realizar um trabalho novo e empolgante.

À Prof. Dra. Marta Elisa Rosso Dotto pelas discussões, experiências e conhecimentos compartilhados, especialmente sobre a técnica de microscopia de força atômica.

Ao Prof. Dr. Welber Gianini Quirino pela boa acolhida, discussões, experiências e conhecimentos compartilhados, colaboração na construção e caracterização dos dispositivos eletroluminescentes e por ter aceitado prontamente o convite de participar da banca, contribuindo ainda mais com o trabalho.

Ao Prof. Dr. Bernardo de Souza pelo entusiasmo, colaboração na síntese dos compostos estudados e por ter aceitado prontamente o convite de participar da banca, contribuindo ainda mais com o trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos pelas discussões, colaboração nos experimentos de espectroscopia Raman e por ter aceitado prontamente o convite de participar da banca, contribuindo ainda mais com o trabalho.

Aos integrantes do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) da UFSC pela boa convivência, discussões e trocas de experiência. Em especial a Juliana pelas discussões e ajuda nos estudos de mobilidade e a Lizandra pela partilha de experiências e acompanhamento na caracterização eletroquímica.

Aos integrantes do grupo de Síntese de Cristais Líquidos do Prof. Dr. Hugo Gallardo pela disponibilidade e convivência. Em especial ao amigo Hugo Braga pela colaboração nas caracterizações químicas, bons momentos de convivência e receitas culinárias.

Aos integrantes do Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) da Universidade Federal De Juiz de Fora pela boa acolhida e disponibilidade. Em especial ao amigo Jefferson pela colaboração na construção e caracterização dos dispositivos eletroluminescentes, bons momentos de convivência e bolachas servidas nos intervalos.

Aos integrantes do Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LABSIN) da Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Luiza Sartorelli pela disponibilidade dos equipamentos. Especialmente ao Rafael pelas trocas de experiências e acompanhamento nas medidas de fotocorrente.

Aos integrantes do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies do Prof. Dr. André Avelino Pasa pela disponibilidade dos equipamentos e boa convivência.

Aos amigos de longa data pelos momentos significativos de convivência e incentivo constante.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física da UFSC, especialmente ao Antônio, pela dedicação e excelente trabalho realizado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo número 407936/2013-0, e Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) pelo suporte financeiro.



## RESUMO

Complexos de metais de transição (MT) têm se mostrado promissores para aplicações eletro-ópticas devido a sua intensa emissão de luz resultante da mistura de estados excitados singlete e tripleto através do acoplamento spin-órbita (SOC), que teoricamente permite um rendimento quântico ( $\Phi$ ) de 100%. Complexos utilizando Ir, Pt, Cu, Os e Ru são os emissores fosforescentes mais conhecidos com estas características e têm sido extensivamente estudados nos últimos anos, principalmente os complexos de Ru, que são de particular interesse devido à sua versatilidade e facilidade de modificações moleculares. Desta forma, este trabalho apresenta a síntese, caracterização e aplicação em estruturas de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) de quatro complexos de Ru: dois conhecidos na literatura ( $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  e  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$ ) e dois inéditos ( $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ ). Os compostos foram sintetizados a partir de uma rota simples já conhecida e de bom rendimento. A caracterização estrutural foi feita a partir da espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia Raman, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de H (RMN  $^1\text{H}$ ) e espectrometria de massa de alta resolução (HRMS). As propriedades térmicas foram investigadas através da termogravimetria (TGA). As propriedades fotofísicas dos compostos em solução e filme, bem como o band gap ( $E_g$ ) ótico e o rendimento quântico ( $\Phi$ ), foram obtidos a partir da espectroscopia óptica UV-vis. As propriedades eletroquímicas e os níveis de energia (HOMO, LUMO e  $E_g$ ) foram estimados a partir da voltametria cíclica (CV). A caracterização morfológica dos filmes finos produzidos via spin-coating foi feita com um microscópio de força atômica (AFM). Um comparativo interno permitiu observar que os complexos estudados apresentam características estruturais, térmicas, óticas, eletroquímicas e morfológicas semelhantes. Os filmes produzidos via spin-coating foram posteriormente empregados como camada emissora (EL) em diferentes estruturas de OLED, as quais foram caracterizadas em suas propriedades elétricas, óticas e radiométricas. Em geral, os dispositivos operaram em baixas tensões e exibiram uma banda larga de emissão no vermelho-alaranjado decorrente das transições de caráter MLCT, típica dos complexos de Ru. As estruturas de dispositivo que empregaram PVK como camada transportadora de buracos (HTL) mostraram valores de potência de radiação inferiores. Os complexos inéditos, ao contrário do que se esperava, também apresentaram baixos valores de potência de radiação em relação aos já

conhecidos. No intuito de compreender os resultados obtidos a partir dos mecanismos intrínsecos dos dispositivos, foram realizados estudos de mobilidade através da aplicação de um modelo teórico. Por fim, um breve estudo utilizando as estruturas de diodo produzidas demonstrou que os complexos inéditos apresentaram propriedades de fotocorrente e potencial para aplicações fotovoltaicas.

**Palavras-chave:** Complexo de Rutênio, Síntese, Eletrônica orgânica, OLED.

## ABSTRACT

Transition metal complexes (MT) have shown promising results for electro-optical applications due to their intense emission of light resulting from the mixture of singlet and triplet excited states through spin-orbit coupling (SOC), which theoretically allows quantum yield ( $\Phi$ ) of 100%. Complexes using of Ir, Pt, Cu, Os and Ru are the best known phosphorescent emitters with these characteristics and have been extensively studied in recent years, particularly the Ru complexes, which are of particular interest because of their versatility and facility for molecular changes. On this way, this study presents the synthesis, characterization and application on organic light emitting diodes (OLEDs) structures of four Ru complexes: two known in the literature ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  and  $\text{Ru}(\text{phen})_3$ ) and two new ( $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  and  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ ). The compounds were synthesized from an already known simple route with good yield. Structural characterization was made from the infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy NMR (NMR  $^1\text{H}$ ) and high resolution mass spectrometry (HRMS). The thermal properties were studied by thermogravimetric analysis (TGA). The photophysical properties of the compounds in solution and film, as well as, the optical band gap ( $E_g$ ) and the quantum yield ( $\Phi$ ), were obtained from optical UV-vis spectroscopy. The electrochemical properties and energy levels (HOMO, LUMO and  $E_g$ ) were estimated by cyclic voltammetry (CV). The morphological characterization of thin films produced via spin-coating was made with an atomic force microscope (AFM). An internal comparison allowed us to notice that the studied complexes have similar structural, thermal, optical, electrochemical and morphological. The films produced via spin-coating were subsequently used as emitting layer (EL) in different OLED structures that were characterized in their electric, optical and radiometric properties. In general, the devices worked at low voltages and exhibited a wide emission band in the red-orange arising from the characteristic MLCT transitions, typical of Ru complexes. Device structures that employed PVK as hole transporting layer (HTL) showed lower radiation power values. The new complexes, contrary to what was expected, also had low radiation power values in relation to those already known. In order to understand the results obtained from the intrinsic mechanisms of the devices, studies of mobility were done by applying a theoretical model. Finally, a brief study using the diode structures produced showed that the new

complexes exhibited photocurrent properties and potential for photovoltaic applications.

**Keywords:** Ruthenium complex, Synthesis, Organic electronics, OLED.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1:** **a)** Elétrons se movendo livremente na banda de condução em um sólido condutor, cujo  $E_g \cong 0$ ; **b)** Elétrons impedidos de chegar à banda de condução devido ao grande  $E_g (\geq 3 \text{ eV})$  em um sólido isolante; **c)** Elétrons sendo promovidos da banda de valência para a banda de condução, cujo  $E_g (\leq 3 \text{ eV})$  não é muito grande, dando origem a um buraco. Adaptado [24].....35

**Figura 2:** **a)** Estrutura química do PPV mostrando a alternância de ligações simples e duplas de carbono (incluindo anéis aromáticos); **b)** Hibridização  $sp^2$  decorrente da alternância entre ligações simples e duplas para uma molécula de etileno: ligações  $\sigma$  e orbitais  $p_z$  com a nuvem eletrônica deslocalizada, que dão origem às ligações  $\pi$ ; **c)** Níveis de energia dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  e a excitação ótica entre os orbitais ligante  $\pi$  (HOMO) e antiligante  $\pi^*$  (LUMO). Adaptado [26].....37

**Figura 3:** **a)** Distribuição da população nos estados excitados  $S_1$  e  $T_1$  e as respectivas orientações de spin após a excitação; **b)** Transição  $S_1 \rightarrow S_0$  e  $T_1 \rightarrow S_0$  acompanhados de fluorescência e transição não radioativa, respectivamente, para um semiconductor orgânico tradicional; **c)** ISC e consequente transição  $S_1 \rightarrow T_1$ , transição  $T_1 \rightarrow S_0$  acompanhado da fosforescência e divisão ZFS do estado  $T_1$  para um complexo de MT. Adaptado [32].....39

**Figura 4:** Níveis de energia e orbitais do MT e ligante orgânico e possíveis transições. Adaptado [32, 33].....41

**Figura 5:** Diferenças da magnitude de energia entre as transições LMCT, MC, LC MLCT (à esquerda) e os estados singletos e tripletos para as transições MLCT e LC (à direita). Adaptado[32, 33].....42

**Figura 6:** **a)** Estrutura de um OLED simples: Ânodo/EL/Cátodo; **b)** Estrutura de OLED convencional: Ânodo//HTL/EL/ETL/Cátodo; **c)** Estrutura de um OLED complexo: Ânodo/ HTL/EBL/ EL/ HBL ETL/ /Cátodo.....46

5

**Figura 7:** Mecanismo de funcionamento de um OLED com estrutura simples em 4 etapas: 1) Injeção; 2) Transporte; 3) Recombinação; 4) Decaimento e emissão de luz.....48

<b>Figura 8:</b> Ilustração da emissão de efeito de campo e termiônica numa estrutura metal/semicondutor/metal. $\Delta$ é a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e $V$ é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos [25].....	55
<b>Figura 9:</b> Gráfico J/V em escala log-log; <b>a)</b> regime ôhmico; <b>b)</b> regime SCLC-Limitado por armadilhas; <b>c)</b> Trap Filled; <b>d)</b> SCLC – Livre de armadilhas [26].....	58
<b>Figura 10:</b> Estrutura do PVK.....	61
<b>Figura 11:</b> Espectro de emissão e absorção do PVK em filme [65].....	62
<b>Figura 12:</b> Substrato de vidro com uma tira de ITO.....	70
<b>Figura 13:</b> Substrato com filme depositado por spin-coating. As bordas foram removidas para a conexão elétrica posterior.....	72
<b>Figura 14:</b> Padrão do metal criado com ajuda da máscara.....	73
<b>Figura 15:</b> <b>a)</b> Vista frontal do substrato com três dispositivos independentes (1, 2, 3) construídos a partir dos padrões de ITO e metal; <b>b)</b> Vista lateral do substrato.....	73
<b>Figura 16:</b> <b>a)</b> Dispositivo de estrutura ITO/PVK/Ru(Bpy) <sub>3</sub> /Al; <b>b)</b> Dispositivo de estrutura ITO/PVK/Ru(Phen) <sub>3</sub> /Al; <b>c)</b> Dispositivo de estrutura ITO/PVK/Ru(TDZP) <sub>3</sub> /Al; <b>d)</b> Dispositivo de estrutura ITO/PVK/Ru(PhenSe) <sub>3</sub> /Al; <b>e)</b> Dispositivo de estrutura ITO/Ru(Bpy) <sub>3</sub> /Al; <b>f)</b> Dispositivo de estrutura ITO/Ru(PhenSe) <sub>3</sub> /Al.....	75
<b>Figura 17:</b> Estrutura química dos complexos de Ru (II).....	79
<b>Figura 18:</b> Espectro de infravermelho dos complexos de Ru (II) em KBr.....	80
<b>Figura 19:</b> Espectro de Raman dos complexos de Ru (II) sobre um substrato de alumínio.....	81
<b>Figura 20:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto Ru(Bpy) <sub>3</sub> em DMSO-d <sub>6</sub> a 300,13 Hz.....	82
<b>Figura 21:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto Ru(Phen) <sub>3</sub> em DMSO-d <sub>6</sub> a 300,13 Hz.....	83
<b>Figura 22:</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do composto Ru(TPDZ) <sub>3</sub> em DMSO-d <sub>6</sub> a 300,13 Hz.....	84

<b>Figura 23:</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do composto $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ em $\text{DMSO-d}_6$ a 300,13 Hz.....	85
<b>Figura 24:</b> <b>a)</b> Espectro geral de massas de alta resolução do $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ ; <b>b)</b> Distribuição isotópica experimental do $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.....	86
<b>Figura 25:</b> <b>a)</b> Espectro geral de massas de alta resolução do $\text{Ru}(\text{Phen})_3$ ; <b>b)</b> Distribuição isotópica experimental do $\text{Ru}(\text{Phen})_3$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.....	86
<b>Figura 26:</b> <b>a)</b> Espectro geral de massas de alta resolução do $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$ ; <b>b)</b> Distribuição isotópica experimental do $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior..	87
<b>Figura 27:</b> <b>a)</b> Espectro geral de massas de alta resolução do $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ ; <b>b)</b> Distribuição isotópica experimental do $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior..	88
<b>Figura 28:</b> Termograma dos complexos do Ru (II).....	89
<b>Figura 29:</b> <b>a)</b> Espectros de absorção (à esquerda) e emissão (fotoluminescência) (à direita) dos complexos de Ru (II) em solução; <b>b)</b> Imagem das soluções dos complexos em acetonitrila; <b>c)</b> Imagem da fotoluminescência das soluções dos complexos em acetonitrila.....	90
<b>Figura 30:</b> <b>a)</b> Espectros de absorção (à esquerda) e emissão (à direita) dos complexos de Ru (II) em filme; <b>b)</b> Imagem dos filmes dos complexos sobre um substrato de vidro; <b>c)</b> Imagem da fotoluminescência dos complexos em filme sobre um substrato de vidro.....	92
<b>Figura 31:</b> Voltamogramas dos complexos $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ , $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$ e $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ em velocidade de 100mV/cm em relação ao par redox $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .....	94
<b>Figura 32:</b> OLED de estrutura ITO/ $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ /Al em funcionamento...	96
<b>Figura 33:</b> Imagens de AFM dos filmes dos complexos de Ru (II).....	97
<b>Figura 34:</b> <b>a)</b> Dispositivos de estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al de acordo com o composto e a espessura de cada camada; Diagrama de energia dos dispositivos de <b>b)</b> $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ , <b>c)</b> $\text{Ru}(\text{Phen})_3$ , <b>d)</b> $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$ e <b>e)</b> $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ .....	99

**Figura 35:** Densidade de corrente para potenciais negativos e positivos dos dispositivos de estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al.....100

**Figura 36:** Densidade de corrente e potência de radiação em função do potencial positivo em escala linear (a)) e logarítmica (b)) do dispositivo de estrutura ITO/PVK/Ru(Bpy)<sub>3</sub>/Al.....101

**Figura 37:** Densidade de corrente e potência de radiação em função do potencial positivo em escala linear e logarítmica, respectivamente, do dispositivo de estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al contendo de Ru(Phen)<sub>3</sub> (a) e b)), Ru(TDZP)<sub>3</sub> (c) e d)) e Ru(PhenSe)<sub>3</sub> (e) e f))...102

**Figura 38:** Espectros de eletroluminescência dos dispositivos ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al contendo de Ru(Phen)<sub>3</sub>, Ru(TDZP)<sub>3</sub> e Ru(PhenSe)<sub>3</sub>.....104

**Figura 39:** a) Dispositivos de estrutura ITO/Complexo de Ru (II)/Al de acordo com o composto e a espessura de cada camada; Diagrama de energia do dispositivo de b) Ru(Bpy)<sub>3</sub> e c) Ru(PhenSe)<sub>3</sub>.....105

**Figura 40:** Densidade de corrente para potenciais negativos e positivos dos dispositivos de estrutura ITO/ Complexo de Ru (II)/Al.....106

**Figura 41:** Densidade de corrente e potência de radiação em função do potencial positivo em escala linear (a)) e logarítmica (b)) do dispositivo de ITO/Ru(Bpy)<sub>3</sub>/Al.....107

**Figura 42:** Densidade de corrente e potência de radiação em função do potencial positivo em escala linear (a)) e logarítmica (b)) do dispositivo de ITO/Ru(PhenSe)<sub>3</sub>/Al.....108

**Figura 43:** Espectro de eletroluminescência do dispositivo de estrutura ITO/Ru(Bpy)<sub>3</sub>/Al.....109

**Figura 44:** Curvas J/V experimentais em log-log para os dispositivos com a) Ru(Bpy)<sub>3</sub> e b) Ru(PhenSe)<sub>3</sub>. As linhas vermelhas indicam os ajustes teóricos no regime SCLC – limitado por armadilhas.....112

**Figura 45:** Mobilidade em função da voltagem aplicada para os compostos Ru(Bpy)<sub>3</sub> e Ru(PhenSe)<sub>3</sub>, no intervalo de 5 a 9 V.....112

**Figura 46:** Fotocorrente em função do comprimento de onda incidido para os dispositivos de estrutura ITO/PVK(55 nm)/Complexo de Ru (II) (25 nm)/Al(100 nm) e ITO/PVK(55 nm)/ Al(100 nm).....114



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Materiais metálicos e suas respectivas funções trabalho.....	51
<b>Tabela 2:</b> Propriedades fotofísicas dos complexos de Ru (II).....	93
<b>Tabela 3:</b> Dados de voltametria cíclica para os complexos de Ru (II).....	95
<b>Tabela 4:</b> Propriedades ópticas, elétricas e radiométricas dos dispositivos de estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al.....	104
<b>Tabela 5:</b> Propriedades ópticas, elétricas e radiométricas dos dispositivos de estrutura ITO/Complexo de Ru (II)/Al.....	109



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ACT – Acetonitrila

AFM – Microscópio de força atômica (Atomic Force Microscopy)

Bpy – 2,2'-bipiridina ( $(C_5H_4N)_2$ )

CELIV – Extração de corrente pelo aumento linear da tensão (Current Extraction by Linear Increasing Voltage)

CV – Voltametria cíclica (Cyclic Voltammetry)

CVD – Deposição por vapor químico (Chemical Vapor Deposition)

d – Espessura do filme

DMSO – Dimetilsulfóxido

E – Campo elétrico

EBL – Camada bloqueadora de elétrons (Electron Blocking Layer)

$E_g$  – Gap de energia

EL – Camada eletroluminescente (Electroluminescent Layer)

$E_{ox}$  – Potencial de oxidação

$E_{red}$  – Potencial de redução

ETL – Camada transportadora de elétrons (Electron Transport Layer)

h – Constante de Planck

HBL – Camada bloqueadora de buracos (Hole Blocking Layer)

HOMO – Orbital molecular mais alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)

HRMS – Espectroscopia de massa de alta resolução (High Resolution Mass Spectroscopy)

HTL – Camada transportadora de buracos (Hole Transport Layer)

ISC – Cruzamento intersistema (Intersystem Crossing)

ITO – Óxido de estanho e índio (Indium Tin Oxide)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada International (Union of Pure and Applied Chemistry)

IV – Espectroscopia de infravermelho

J – Densidade de corrente

*J* – Constante de acoplamento

K – Constante de Boltzmann

LC – Ligante centrado (Ligand Centered)

LCD - display de cristal líquido (Liquid Crystal Display)

LEC – Célula eletroquímica emissora de luz (Light Electrochemical Cell)

LMCT – Transferência de carga ligante-metal (Ligant to Metal Charge Transfer)

LUMO – Orbital molecular mais baixo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

m – Massa efetiva do portador de carga

MALDI – Ionização por laser assistida por matriz de dessorção (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)

MC – Metal centrado (Metal Centered)

MLCT – Transferência de carga metal-ligante (Metal to Ligant Charge Transfer)

MT – Metais de transição

n – Concentração de portadores de carga

NHE – Eletrodo normal de hidrogênio (Normal Hydrogen Electrode)

OFET - Transistor orgânico de efeito de campo (Organic Field Effect Transistors)

OLED – Diodo orgânico emissor de luz (Organic Light Emitting Diodes)

OSC – Célula solar orgânica (Organic Solar Cells)

Phen – 1,10-fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2$ )

PhenSe – [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina ( $C_{12}H_6N_4Se$ )

PLD – Deposição por laser pulsado (Pulsed Laser Deposition)

POLED – Diodo orgânico emissor de luz baseado em polímero (Polymer OLED)

PVK – Poli(9-vinilcarbazole)

$q$  – Carga elementar do elétron

RMN – Ressonância magnética nuclear

RMN  $^1\text{H}$  – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RPE – Ressonância Eletrônica Paramagnética (Ressonnance Paramagnétique Electronique)

S – Éxciton singlete

$S_0$  – Estado fundamental

$S_1$  – Estado excitado singlete

SCE – Eletrodo saturado de calomelano (Saturated Calomel Electrode)

SCLC – Corrente limitada por carga espacial (Space Charge Limited Current)

SMOLED – Diodo orgânico emissor de luz baseado em molécula pequena (Small Molecule OLED)

SOC – Acoplamento spin-órbita (Spin-Orbit Coupling)

T – Éxciton tripleto

$T$  – Temperatura

$T_1$  – Estado excitado tripleto

TDZP – [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina ( $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{S}$ )

TGA – Análise termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)

THF – Tetraidrofurano

TMS - Tetrametilsilano

TOF – Tempo de voo (Time of Flight)

TR – Terra-rara

$z$  – Número atômico

ZFS – Desdobramento do campo zero (Zero-Field Splitting)

UV – Ultravioleta

V – Potencial

$\gamma$  – Coeficiente de Poole-Frenkel

$\Delta$  - Barreira de potencial na interface eletrodo/semicondutor.

$\Delta_e$  – Barreira de potencial efetiva

$\Delta_E$  – Barreira de potencial entre o cátodo e o material emissor

$\Delta_H$  – Barreira de potencial entre o ânodo e o material emissor

$\varepsilon$  – Constante dielétrica

$\varepsilon_0$  – Permissividade elétrica no vácuo

$\theta$  – Razão entre a densidade de portadores de cargas livres e a densidade total de portadores de carga

$\lambda$  – Comprimento de Onda

$\mu$  – Mobilidade dos portadores de carga

$\mu_0$  – Mobilidade dos portadores de carga no campo elétrico zero

$\sigma$  – Condutividade elétrica

$\delta$  – Deslocamento químico

$\phi$  – Função trabalho

$\phi_a$  – Função trabalho do ânodo

$\phi_c$  – Função trabalho do cátodo

$\Phi$  – Rendimento quântico

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>27</b>
<b>1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>33</b>
1.1 Semicondutores Orgânicos: Algumas Noções Fundamentais.....	33
1.2 Complexos de Metais de Transição do Bloco d.....	37
1.2.1 Mecanismo de Emissão Fosforescente.....	38
1.2.2 Mecanismo de Transferência de Carga.....	40
1.2.3 Espectros de Emissão e Absorção.....	44
1.3 OLEDs.....	45
1.3.1 Fabricação e Estrutura.....	45
1.3.2 Mecanismo de Funcionamento.....	47
1.3.3 Materiais para OLEDs.....	49
1.3.3.1 Injetores de Carga.....	49
1.3.3.2 Transportadores de Carga.....	52
1.3.3.3 Emissores Orgânicos.....	53
1.3.4 Injeção e Transporte de Carga em OLDEs.....	54
<b>2 MATERIAS E MÉTODOS.....</b>	<b>59</b>
2.1 Materiais.....	59
2.1.1 Síntese dos Complexos de Ru (II).....	59
2.1.2 Poli (9- vinilcarbazole) (PVK).....	61
2.2 Caracterizações dos Complexos de Ru (II).....	62
2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	63
2.2.2 Espectroscopia Raman.....	63
2.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	64
2.2.4 Espectrometria de Massa de Alta Resolução (HRMS).....	65

2.2.5 Termogravimetria (TGA).....	66
2.2.6 Espectroscopia UV-Vis.....	66
2.2.7 Voltametria Cíclica (CV).....	67
2.3 Produção dos OLEDs.....	69
2.3.1 Preparação dos Substratos.....	69
2.3.1.1 Decapagem do ITO.....	69
2.3.1.2 Limpeza.....	70
2.3.2 Deposição dos Filmes Finos.....	71
2.3.2.1 Spin-Coating.....	71
2.3.2.2 Evaporação.....	72
2.3.3 Fabricação dos Dispositivos a Partir dos Complexos de Ru (II).....	73
2.4 Caracterização dos OLEDs.....	75
2.4.1 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	75
2.4.2 Medidas Elétricas.....	76
2.4.3 Medidas Ópticas.....	77
2.4.4 Fotometria.....	77
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>79</b>
3.1 Propriedades dos Complexos de Ru (II).....	79
3.1.1 Caracterização Estrutural.....	79
3.1.2 Propriedades Térmicas.....	88
3.1.3 Propriedades Fotofísicas.....	89
3.1.4 Propriedades Eletroquímicas.....	93
3.2 Propriedades dos OLEDs.....	95
3.2.1 Caracterização Morfológica.....	96
3.2.2 Dispositivos de Estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru(II)/Al.....	98



3.2.3 Dispositivos de Estrutura ITO/ Complexo de Ru (II)/Al.....	105
3.3 Estudo de Mobilidade.....	109
3.4 Propriedades de Fotocorrente.....	113
<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>115</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>119</b>



## INTRODUÇÃO

A eletrônica orgânica (ou eletrônica molecular) é um ramo do conhecimento científico e tecnológico relativamente recente que consiste da utilização de compostos orgânicos (semicondutores<sup>1</sup>) em dispositivos eletrônicos. Seu crescente e rápido progresso nos últimos anos pode ser evidenciado pela entrada no mercado de dispositivos como os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs - Organic Light Emitting Diodes), os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs - Organic Field Effect Transistors), as células solares orgânicas (OSCs - Organic Solar Cells) e os sensores orgânicos [1]. Celulares com telas flexíveis, televisores curvos extremamente finos (~4 mm) e células solares portáteis são apenas alguns exemplos da presença da eletrônica orgânica em nosso dia-a-dia.

Os semicondutores inorgânicos, sobretudo silício e germânio, sobressaem-se em relação aos orgânicos em diversos aspectos, principalmente em se tratando de eficiência e estabilidade, e têm dominado a indústria nos últimos 50 anos com incontáveis aplicações, especialmente transistores, diodos e células solares. Entretanto, os semicondutores orgânicos apresentam algumas vantagens em relação a eles. A saber: propriedades mecânicas de flexibilidade/maleabilidade, menor densidade, facilidade de síntese, possibilidade de mudança de propriedades físicas e químicas por meio de alterações na estrutura molecular, facilidade de processamento (via solução, deposição térmica, impressão, etc), compatibilidade com diversos tipos de substratos (vidro transparente, polimérico flexível, etc) [2, 3]. Desta forma, no horizonte da eletrônica orgânica, de maneira geral, está a possibilidade de se produzir dispositivos flexíveis, transparentes, com grandes áreas ativas, baixo peso e custo de produção.

Dentre os dispositivos baseados em compostos orgânicos, os OLEDs merecem destaque. Na esteira da eletrônica orgânica, eles já estão disponíveis comercialmente em displays, monitores, televisores, celulares, luminárias, etc, e apresentam muitas vantagens. Comparado especificamente aos displays de cristal líquido (LCD - Liquid Crystal Display), que faz parte da maioria dos monitores e televisores de telas planas atualmente, a tecnologia OLED se destaca por oferecer maior ângulo de visão, menor tempo de resposta, maior brilho e contraste, menor consumo de energia e leveza.

---

<sup>1</sup> A definição de semicondutor se encontra no capítulo 1.

O interesse científico e tecnológico em OLEDs surgiu no final da década de 1980. A primeira observação de eletroluminescência<sup>2</sup> a partir de um material orgânico (antraceno) foi feita por Pope, Kallan e Magnante, em 1963 [4]. Mais tarde, em 1977, o químico Hideki Shirakawa descobriu<sup>3</sup> que alguns materiais orgânicos têm a habilidade de conduzir corrente elétrica em condições parecidas as dos semicondutores inorgânicos [5]. Entretanto, foi somente em 1987 que o primeiro protótipo de dispositivo eletroluminescente, chamado de OLED<sup>4</sup>, com relativa eficiência, estabilidade e baixa tensão de operação (menor que 10 V) foi apresentado por Tang e Vanslyke do grupo Easteman Kodak [6]. Em tal protótipo foi empregado o N,N'-difenil-N,N'-bis[3-metilfenil]-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (TPD) como transportador de buracos e o alumínio-tris(8-hidroxi-quinolato) (ALQ<sub>3</sub>) como emissor. A partir de então, alguns grupos como eMagin, Lite, Array, etc, além da Easteman Kodak, voltaram atenção para o estudo, desenvolvimento e aplicações tecnológicas de OLEDs em displays de matriz ativa [7]. Em 1990, o grupo do professor Friend construiu o primeiro OLED baseado em um polímero orgânico condutor conjugado (POLED - Polymer Organic Light Emitting Diodes), utilizando o poli(fenileno-vinileno) (PPV) como emissor [8]. Isso motivou várias companhias a investir na tecnologia OLED e, ao final de 1997, a Pioneer introduziu no mercado um rádio automotivo com um display de OLED [10]. Este foi o primeiro equipamento utilizando tal tecnologia a ser lançado no mercado.

Atualmente, apesar do significativo desenvolvimento já alcançado, os dispositivos orgânicos emissores de luz demandam muitos estudos e pesquisas. Esforços constantes são feitos no sentido de superar o problema da degradação dos compostos orgânicos por conta do ambiente, temperatura e corrente percorrida no dispositivo. Ademais, a busca pela melhoria de propriedades elétricas, óticas e de superfície tendo em vista uma maior eficiência é tarefa incessante. As vias para tais intentos incluem a síntese de novos materiais, desenvolvimento de técnicas de encapsulamento, aprimoramentos na estrutura e compreensão teórica mais apurada do funcionamento dos dispositivos.

---

<sup>2</sup> É a emissão de luz por um composto em resposta a aplicação de um potencial elétrico.

<sup>3</sup> Tal descoberta rendeu o Prêmio Nobel de Química ao autor, juntamente com o químico MacDiarmid e o físico Heeger, no ano de 2000.

<sup>4</sup> Esta foi a primeira vez que a terminologia OLED foi utilizada.

Os materiais utilizados na fabricação de OLEDs são geralmente divididos em duas classes: os de baixo peso molecular (moléculas pequenas) e os de grande peso molecular (polímeros). De maneira geral, as propriedades elétricas e óticas destas classes de materiais são basicamente as mesmas e a diferença entre ambas consiste na maneira como são processadas para a formação de filme: as moléculas pequenas são depositadas por evaporação térmica ou via solução (spin coating, impressão, etc), enquanto os polímeros são depositados apenas via solução. A deposição de polímeros via evaporação não é possível devido ao seu alto peso molecular e decomposição decorrente do aumento da temperatura. Os complexos de íons Terras-Raras (TR) e os complexos de Metais de Transição (MT), entre outros, fazem parte do conjunto das moléculas pequenas.

Os complexos de MT são íons de MT (elementos do grupo d da tabela periódica) coordenados com ligantes orgânicos. Qualquer MT de transição pode formar complexos, mas geralmente o Ru, Os, Re Pt e Ir são os mais utilizados em complexos para aplicações optoeletrônicas. Estes complexos, também conhecidos de maneira geral como “emissores do estado tripleto” devido ao seu mecanismo de emissão<sup>5</sup>, têm se mostrado uma alternativa promissora para aplicação em camada ativa de dispositivos eletroluminescentes [10]. Eles são atraentes devido ao elevado rendimento quântico, facilidade de manipulação (que inclui o ajuste de cor) e estabilidade físico-química ao ambiente. Em dispositivos, eles apresentam alto brilho e baixa tensão de operação. O alto rendimento quântico destes materiais, que teoricamente pode chegar a 100%, já foi demonstrado e permitiu a construção do OLED, baseado em Ir, com maior brilho (luminância de  $10^5$  cd/m<sup>2</sup>) em menor voltagem (faixa de 3 a 6 V) de condução até hoje conhecido [11,12]. Além disso, existem emissores baseados em complexos MT de praticamente todas as cores, as quais podem ser facilmente ajustadas através da manipulação dos ligantes orgânicos [13]. Todavia, tais materiais têm algumas peculiaridades inconvenientes, como as largas bandas de emissão (baixa pureza de cor), um mecanismo físico complexo de recombinação e o elevado preço de alguns compostos. Estes inconvenientes estão sendo superados paulatinamente, através de pesquisa e emprego de compostos menos onerosos, como o Ru, por exemplo. Além do mais, já existem relatos de dispositivo com uma boa pureza de cor [14].

O primeiro OLED utilizando um complexo de Ru como camada ativa foi apresentado por Rubner, em 1996 [15]. Desde então, estes

---

<sup>5</sup> Vale pontuar que nem todos os complexos emitem do estado tripleto.

complexos têm despertado enorme interesse para aplicação como camada ativa em dispositivos orgânicos luminescentes. Os complexos de Ru são de particular interesse devido a sua versatilidade, facilidade de síntese, modificações químico-físicas e baixo custo [16]. Em OLEDs eles apresentam alta eficiência e brilho, baixa voltagem de condução, facilidade de processamento na formação de filme (o que inclui dopagem em matrizes no processamento via solução) e largas bandas de emissão no laranja-vermelho.

Além do emprego em OLEDs, os complexos de Ru são utilizados também em células eletroquímicas emissoras de luz (LEC - Light Electrochemical Cell), células fotovoltaicas, catalizadores, transistores de efeito de campo, sensores, aplicações biológicas e para fins didáticos [2,17-22]. Esta vasta gama de aplicações tem alavancado a síntese, caracterização e pesquisa de novos complexos de Ru por inúmeros grupos de pesquisa.

Nesta perspectiva, o objetivo precípua do presente trabalho é sintetizar, caracterizar e aplicar como camada ativa em OLEDs quatro complexos de Ru, dois conhecidos e dois inéditos. Os objetivos específicos são:

- Utilizar um processo de síntese já descrito na literatura para complexos de Ru análogos que seja simples, rápido e que apresente bom rendimento;
- Caracterizar a estrutura molecular dos complexos de Ru (II) a partir das técnicas de Espectrometria de Massa de Alta (HRMS – High Resolution Mass Spectroscopy), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia Infravermelho (IV) e Espectroscopia Raman;
- Avaliar a estabilidade térmica dos complexos de Ru (II) através da técnica de termogravimetria (TGA - Thermogravimetric Analysis);
- Analisar as propriedades fotofísicas dos complexos de Ru (II) em solução e em filme por meio da Espectroscopia UV-vis;
- Determinar os níveis de energia a partir da técnica de Voltametria Cíclica (CV – Cyclic Voltammetry) e a energia do band gap ótico a partir das medidas de absorbância em filme;
- Investigar parâmetros adequados para obtenção de filmes finos uniformes, com baixa rugosidade e espessura adequada, depositados por spin coating, com ajuda de um microscópio de força atômica (AFM - Atomic Force Microscopy);

- Aplicar filmes finos em estruturas de OLEDs e fazer a caracterização elétrica, radiométrica e ótica dos dispositivos;
- Verificar possíveis efeitos de fotocorrente dos complexos de Ru(II);

O foco deste trabalho, que é o desenvolvimento, a caracterização e a aplicação como camada ativa em dispositivos eletroluminescentes de complexos de Ru, justifica-se por ser atual, pertinente e significativo. Nele está imbricado o estudo acadêmico, a colaboração entre diferentes áreas e o desenvolvimento científico e tecnológico, especificamente da eletrônica orgânica.

Por fins metodológicos, este trabalho foi dividido em três capítulos. O primeiro, de caráter teórico, apresenta inicialmente algumas noções fundamentais sobre semicondutores orgânicos e uma revisão sobre os metais de transição do complexo d, com ênfase no seu mecanismo de emissão. Em seguida, os OLEDs são descritos em seus pormenores quanto à fabricação, estrutura e processos físicos proeminentes ao seu mecanismo de funcionamento a partir das teorias atuais.

O segundo capítulo, de caráter informativo, é destinado aos materiais e métodos utilizados nesta dissertação. Nele são apresentadas a síntese dos complexos de Ru (II), informações pertinentes sobre os demais materiais e o processo de fabricação dos OLEDs, bem como as técnicas experimentais empregadas na caracterização dos complexos sintetizados e dos dispositivos construídos.

O terceiro capítulo, de caráter propositivo-argumentativo, é reservado à apresentação e discussão dos resultados referentes às caracterizações dos complexos de Ru (II) e dos OLEDs construídos a partir deles em diferentes arquiteturas. Ele também traz um breve estudo de mobilidade e uma investigação das propriedades de fotocorrente dos complexos.





## 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

O presente capítulo, de caráter teórico, inicia com algumas noções sobre semicondutores orgânicos. Em seguida, os complexos de metais de transição do bloco d, especificamente o mecanismo de emissão baseado na transferência de carga do metal para o ligante, são descritos. Por fim, os OLEDs são abordados em seus aspectos proeminentes e conteúdos adjacentes.

### 1.1 Semicondutores Orgânicos: Algumas Noções Fundamentais

Os semicondutores são uma classe de materiais empregada em incontáveis aparatos tecnológicos. Desde a década de 1950, quando Inokuchi utilizou pela primeira vez a terminologia “semicondutores”, o interesse nestes materiais tem levado a inúmeras pesquisas, descobertas e aplicações [23].

A física do estado sólido, um importante ramo da física da matéria condensada, ocupa-se do estudo das propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas da matéria sólida (ou matéria rígida). Sob sua ótica, os sólidos são classificados em condutores (ou metais), isolantes e semicondutores.

Em um sólido, os átomos interagem uns com os outros de modo que os níveis de energia de cada um são levemente perturbados. O princípio da exclusão de Pauli não permite que os seus níveis de energia sejam iguais. Portanto, eles formam um conjunto de muitos níveis de energia bastante próximos (quase um contínuo), conhecidos como bandas de energia. Uma banda de energia ocupada completamente por elétrons, inertes térmica e eletricamente, é chamada de banda de valência. Uma banda parcialmente preenchida por elétrons é chamada de banda de condução. A separação de energia entre uma banda de condução e uma banda de valência é chamada de banda proibida (ou band gap) [24].

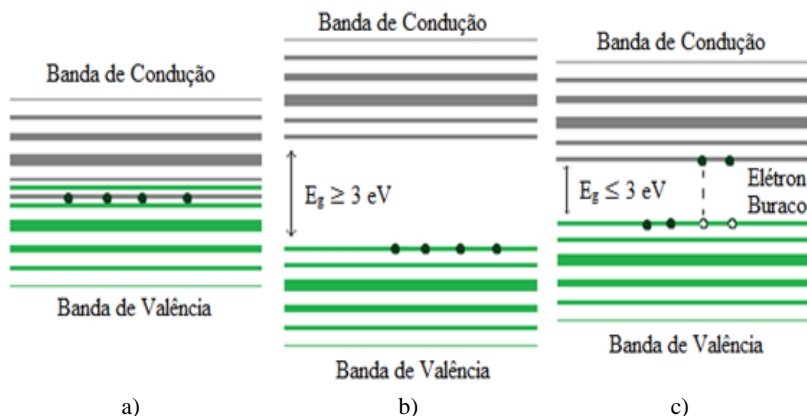
Os sólidos classificados como condutores não apresentam banda proibida ou ela é muito pequena, de modo que a temperatura ambiente é suficiente para promover os elétrons para a banda de condução. Desta forma, os elétrons se movem livremente na banda de condução, proporcionando uma ótima condutividade elétrica (figura 1a). Os metais são exemplos de condutores. Por outro lado, nos sólidos classificados como isolantes a banda proibida é muito grande para que os elétrons da banda de valência sejam promovidos até a banda de condução (figura

1b). O gap de energia ( $E_g$ ) é aproximadamente igual ou maior a 3 eV. Isso lhes confere uma péssima condutividade elétrica. Os polímeros isolantes são exemplos de isolantes. Os sólidos classificados como semicondutores, por sua vez, têm uma banda proibida não muito grande (intermediária), de modo que pode ser sobrepujada. Ou seja, os elétrons podem ser transferidos para a banda de condução, iniciando a condutividade elétrica. O seu  $E_g$  é aproximadamente menor ou igual a 3 eV<sup>6</sup>. Nos semicondutores, os elétrons podem ser promovidos para a banda de condução por excitação térmica<sup>7</sup>, elétrica, fotoexcitação, etc. Quando um elétron é promovido para a banda de condução surge uma “vacância” ou “buraco”, que se comporta como um portador de carga positivo (figura 1c). Os sólidos covalentes, formados por elementos do grupo IV e compostos baseados em elementos dos grupos III e V da tabela periódica são exemplos de semicondutores. O carbono, apesar de pertencer ao grupo IV da tabela periódica, é considerado uma exceção e é classificado como isolante pela física do estado sólido [25].

---

<sup>6</sup> Apesar de se considerar que materiais semicondutores têm banda proibida inferior a 3 eV, ela é tipicamente inferior a 2 eV.

<sup>7</sup> Vale pontuar que condutores são considerados isolantes no “zero absoluto”, pois sua banda de valência está cheia, enquanto sua banda de condução está completamente vazia. Ao se aumentar a temperatura, o número de estados disponíveis aumenta e a excitação da banda de valência para a banda de condução começa a ocorrer. O mesmo vale para os semicondutores: a condutividade aumenta com a temperatura e é função desta. Este processo é conhecido como condutividade intrínseca.



**Figura 1:** **a)** Elétrons se movendo livremente na banda de condução em um sólido condutor, cujo  $E_g \approx 0$ ; **b)** Elétrons impedidos de chegar à banda de condução devido ao grande  $E_g$  ( $\geq 3 \text{ eV}$ ) em um sólido isolante; **c)** Elétrons sendo promovidos da banda de valência para a banda de condução, cujo  $E_g$  ( $\leq 3 \text{ eV}$ ) não é muito grande, dando origem a um buraco. Adaptado de [24].

O modelo de bandas de energia é utilizado para compreender as propriedades de sólidos inorgânicos cristalinos. Todavia, quando se trata sólidos orgânicos<sup>8</sup> ou moleculares, que em geral são amorfos, é muito comum tratar das bandas de energia como HOMO (orbital molecular mais alto ocupado - Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado - Lowest Unoccupied Molecular Orbital). O HOMO equivale à banda de valência e o LUMO à banda de condução dos sólidos inorgânicos cristalinos. Por consequência, a separação entre eles é a banda proibida e o gap de energia é dado por  $E_g = \text{HOMO} - \text{LUMO}$ .

Em semicondutores inorgânicos e orgânicos, os princípios básicos de geração e transporte de carga são diferentes<sup>9</sup>. Semicondutores orgânicos, também conhecidos como materiais conjugados, têm o carbono como unidade fundamental e a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono da cadeia principal como característica precípua (figura 2a). O átomo de carbono tem o orbital molecular atômico com configuração  $1s^2 2s^2 2p^2$ , quatro elétrons na camada de valência e seus orbitais de valência podem assumir diferentes

<sup>8</sup> Orgânicos são materiais que contém carbono e hidrogênio em sua composição.

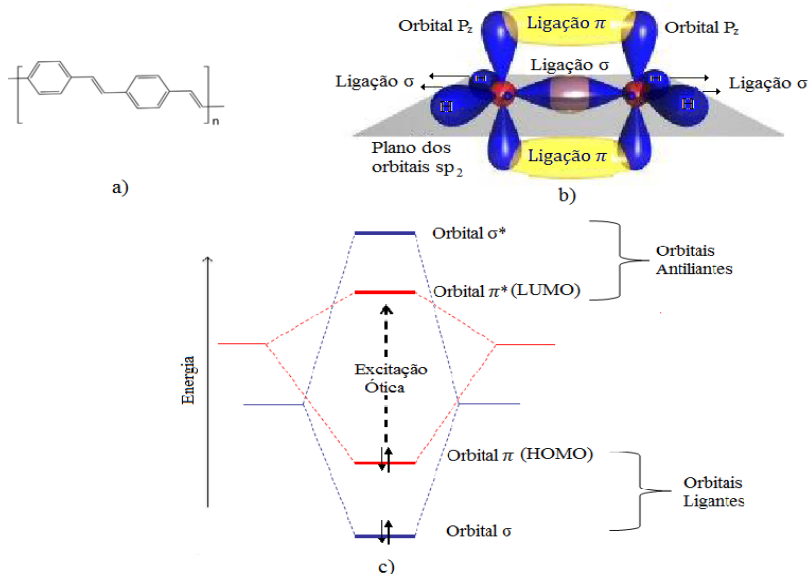
<sup>9</sup> Foge ao escopo deste trabalho o estudo de semicondutores inorgânicos. Portanto, o foco de estudo serão os semicondutores orgânicos.

estados de hibridização<sup>10</sup>:  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$ . A alternância de ligações simples e duplas decorre da hibridização  $sp^2$ , onde três dos elétrons de valência formam três ligações sigma  $\sigma$ , que dão origem aos orbitais ligante  $\sigma$  e antiligantes  $\sigma^*$ , e o quarto ocupa um orbital  $p_z$  com a nuvem eletrônica deslocalizada<sup>11</sup>. Os orbitais  $p_z$ , sobrepostos num plano perpendicular ao que contém as ligações  $\sigma$ , dão origem às ligações  $\pi$  (figura 2b). Destas, surgem os orbitais moleculares ligante  $\pi$  e antiligante  $\pi^*$ , que são o HOMO e o LUMO, respectivamente. A diferença de energia entre eles (energia da banda proibida) é muito menor que a diferença entre os orbitais ligante  $\sigma$  e antiligante  $\sigma^*$ . Destarte, enquanto as ligações  $\sigma$  são responsáveis pela rigidez do material, as ligações  $\pi$  são responsáveis pelas suas propriedades óticas e elétricas. As transições eletrônicas  $\pi$ -  $\pi^*$ , as mais baixas de uma molécula, têm a banda proibida entre 1,5 e 3 eV, o que permite que elas absorvam e emitam luz no espectro visível (figura 2c). A condução da carga, por sua vez, é facilitada pela deslocalização dos elétrons  $\pi$ , que podem se mover entre os átomos de carbono com baixa barreira potencial em relação ao potencial de ionização [26].

---

<sup>10</sup> Hibridização é o processo de formação de orbitais eletrônicos onde os subníveis atômicos  $s$  e  $p$  se misturam, dando origem a orbitais híbridos.

<sup>11</sup> Nuvem eletrônica deslocalizada ou elétrons deslocalizados são elétrons em uma molécula que não estão associados a um único átomo ou a uma ligação covalente. Elétrons deslocalizados pertencem a um orbital que se estende ao longo de vários átomos adjacentes.



**Figura 2:** **a)** Estrutura química do PPV mostrando a alternância de ligações simples e duplas de carbono (incluindo anéis aromáticos); **b)** Hibridização  $sp^2$  decorrente da alternância entre ligações simples e duplas para uma molécula de etileno: ligações  $\sigma$  e orbitais  $p_z$  com a nuvem eletrônica deslocalizada, que dão origem às ligações  $\pi$ ; **c)** Níveis de energia dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  e a excitação ótica entre os orbitais ligante  $\pi$  (HOMO) e antiligante  $\pi^*$  (LUMO). Adaptado de [26].

A geração e condução de carga são processos vitais para que um semicondutor possa ser aplicado em eletrônica orgânica. Para os semicondutores orgânicos, facilmente podemos perceber que o âmago de tais processos é um sistema  $\pi$ -eletrônico com deslocalização da nuvem eletrônica, o que é proporcionado pela alternância entre ligações simples e duplas entre os átomos de carbonos da cadeia principal [26].

## 1.2 Complexos de Metais de Transição do Bloco d

Os metais de transição são classificados pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry) como todo elemento cujo átomo possui um subnível atômico d incompleto ou que possa vir a formar cátions com um subnível d incompleto, representados pelo grupo d da tabela periódica, grupo 3 ao 12 [27]. Esta classe de materiais reúne um número

relativamente grande de compostos. Entretanto, geralmente o Ru, Re, Ir, Os e Pt são os mais utilizados em dispositivos emissores de luz que combinam alto brilho, eficiência e estrutura simples. Em dispositivos emissores de luz, estes materiais são comumente utilizados com diferentes estados de oxidação (+1,+2,+3), o que lhes confere versatilidade e diferentes propriedades, especialmente de luminescência.

Os complexos de MT têm uma estrutura molecular que consiste de um íon central de MT coordenado a ligantes orgânicos. No caso de complexos eletronicamente carregados, um contraíon mantém a neutralidade elétrica por atração coulombiana. As propriedades do complexo de MT dependem do íon central de MT, do ligante orgânico e das interações entre eles. Isto implica que se pode alterar as propriedades do complexo simplesmente alterando o ligante orgânico e mantendo o íon de MT. Este é o principal meio utilizado para mudança de cor e aumento de eficiência nestes complexos [12].

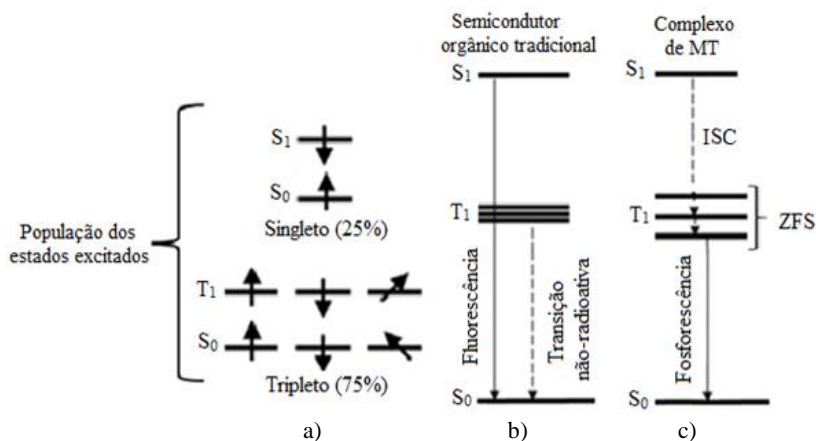
Nesta esteira, o mecanismo básico de emissão fosforescente (fotoluminescência ou eletroluminescência), peculiar a estes complexos, está arraigado à natureza do íon de MT, do ligante orgânico e das perturbações entre os níveis de energia, bem como aos processos intermoleculares de transferência de energia e carga [28]. Portanto, a compreensão de tal mecanismo exige modelos mais apurados que o apresentado para os semicondutores orgânicos.

### **1.2.1 Mecanismo de Emissão Fosforescente**

Os complexos de MT são uma ótima opção para construção de dispositivos eletroluminescentes de alto brilho. Isto se deve à emissão do estado tripleto (fosforescência), que pode levar o rendimento quântico a 100%. Se comparada à emissão do estado singleto (fluorescência) típica de semicondutores orgânicos tradicionais que têm a eficiência limitada a 25%, ela é quatro vezes maior [11].

Após a excitação elétrica ou ótica de uma molécula a partir do estado fundamental ( $S_0$ ), a população dos estados excitados deve ser de 1:3 de singletos ( $S_1$ ) e tripletos ( $T_1$ ), de acordo com as estatísticas de spin (figura 3a) [29]. Num semicondutor orgânico tradicional, a transição  $T_1 \rightarrow S_0$  é não-radioativa e a energia é geralmente dissipada na forma de calor. Transições radioativas entre estes estados não são permitidas pela multiplicidade de spins. Por outro lado, a transição  $S_1 \rightarrow S_0$  é radioativa, de modo que a energia dissipada através da emissão de luz que corresponde aproximadamente à diferença de energia entre os

dois estados (orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ ). Este processo, conhecido como fluorescência, tem como característica principal o curto tempo de duração (nano-segundos) (figura 3b) [30]. Num complexo de MT, por sua vez, devido ao forte acoplamento spin-órbita<sup>12</sup> (SOC - Spin-Orbit Coupling) criado pela presença de um íon de MT no centro da molécula, a probabilidade de cruzamento intersistema (ISC - Intersystem Crossing) do  $S_1 \rightarrow T_1$  se torna maior que a de uma transição  $S_1 \rightarrow S_0$  [29]. Isto permite que os 25% da população do  $S_1$  passem para o  $T_1$ . Ou seja, 100% da população excitada estará no  $T_1$ . O SOC permite também que a transição de  $T_1 \rightarrow S_0$  seja radioativa. Portanto, a energia é dissipada através da emissão de luz e equivale aproximadamente à diferença entre os dois estados. Esse processo, conhecido como fosforescência, tem como característica principal o longo tempo de duração (mili-segundos) (Figura 3c) [31]. A divisão do  $T_1$  em três níveis de energia, chamada “desdobramento de campo zero” (ZFS - Zero-Field Splitting) também é controlada pelo SOC e aparece ilustrado na figura 3c [32].



**Figura 3:** **a)** Distribuição da população nos estados excitados  $S_1$  e  $T_1$  e as respectivas orientações de spin após a excitação; **b)** Transição  $S_1 \rightarrow S_0$  e  $T_1 \rightarrow S_0$  acompanhados de fluorescência e transição não radioativa, respectivamente, para um semicondutor orgânico tradicional; **c)** ISC e consequente transição  $S_1 \rightarrow T_1$ , transição  $T_1 \rightarrow S_0$  acompanhado da fosforescência e divisão ZFS do estado  $T_1$  para um complexo de MT. Adaptado de [32].

<sup>12</sup> Acoplamento spin-órbita é o resultado da interação quântica entre o momento magnético do spin e o momento magnético orbital de um átomo ou molécula.

Como se pode perceber facilmente, o SOC proporciona o ISC e a emissão fosforescente. Portanto, a fosforescência é proporcional à magnitude do SOC: quanto maior o SOC, maior a fosforescência.

### 1.2.2 Mecanismo de Transferência de Carga

A emissão radioativa de complexos de MT pode ser explicada de maneira mais apurada a partir de mecanismos que levam em conta apenas os orbitais do ligante orgânico (sistema  $\pi-\pi^*$ ), apenas os orbitais do íon metálico (sistema  $d-d^*$  no caso de MT pertencentes ao bloco d) ou os orbitais do ligante e do íon metálico (sistema  $d-\pi^*$ ). Estes mecanismos são conhecidos, respectivamente, como “ligante centrado” (LC – Ligand Centered), “metal centrado” (MC –Metal Centered) e “transferência de carga metal-ligante” (MLCT - Metal to Ligand Charge Transfer). O mecanismo MLCT é o mais usual para complexos de MT com orbitais d, como é o caso do Ru, e será descrito em seus pormenores [33]<sup>13</sup>.

Após a excitação, ao contrário dos complexos TR, onde há transferência de energia dos ligantes orgânicos para o íon central (“Efeito Antena”), nos complexos de MT não há transferência de energia dos ligantes orgânicos para o íon central, mas sim uma transferência de carga do metal para o ligante [25, 34]. O mecanismo MLCT consiste basicamente no processo em que um elétron se move a partir da banda de valência do metal (HOMO) para o LUMO do ligante orgânico. Este processo, onde ocorre a oxidação do metal e a redução do ligante, é comum para complexos orgânicos de íons metálicos com orbitais d parcialmente cheios que atuam como doadores de elétrons para ligantes orgânicos com orbitais  $\pi$  localizados em estados de baixa energia, geralmente aromáticos [33].

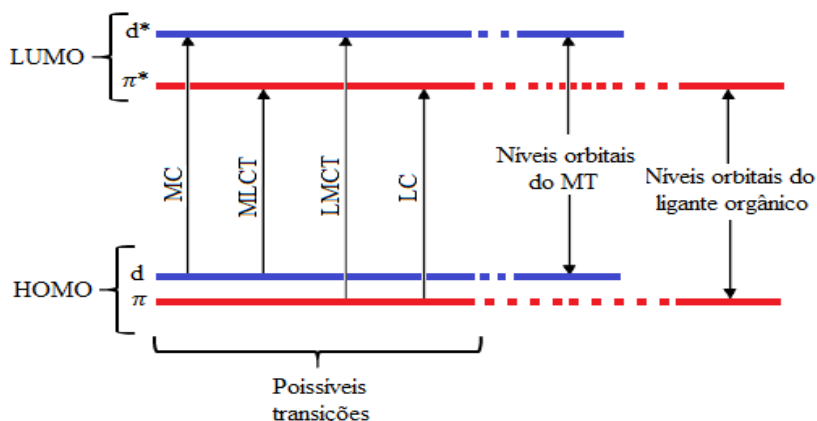
De acordo com Pereira [33], o mecanismo MLCT pode ser apresentado de maneira simples partir do nível de HOMO do íon de MT ( $\text{HOMO}_d$ ) e do ligante orgânico ( $\text{HOMO}_\pi$ ) e do nível de LUMO do íon de MT ( $\text{LUMO}_{d^*}$ ) e do ligante orgânico ( $\text{LUMO}_{\pi^*}$ ). Desta forma, pode-se estabelecer quatro orbitais distintos: dois estados fundamentais (d e  $\pi$ ) e dois excitados ( $d^*$  e  $\pi^*$ ). A partir destes níveis de energia de um complexo de MT, podem surgir quatro excitações distintas (figura 4):

---

<sup>13</sup> Os demais modelos podem ser encontrados descritos em seus detalhes nas referências [32] e [33], entre outras.



1. Excitação  $\text{HOMO}_{\pi} \rightarrow \text{LUMO}_{\pi^*}$ . Esta excitação envolve apenas os níveis de energia do ligante orgânico. É uma excitação do tipo  $\pi\text{-}\pi^*$ , entre o HOMO e LUMO do ligante orgânico, conhecida como LC;
2. Excitação  $\text{HOMO}_{\text{d}} \rightarrow \text{LUMO}_{\pi^*}$ . Esta excitação envolve os níveis de energia do íon de MT e do ligante orgânico. É uma excitação do tipo  $\text{d-}\pi^*$ . Ou seja, trata-se da transferência de um elétron da banda de valência (HOMO) do íon central para o LUMO do ligante orgânico, conhecida como MLCT;
3.  $\text{HOMO}_{\text{d}} \rightarrow \text{LUMO}_{\text{d}^*}$ . Esta excitação envolve apenas os níveis de energia do íon de MT. É uma excitação do tipo  $\text{d-d}^*$ , entre a banda de valência (HOMO) e a de condução (LUMO) do íon metálico, conhecida como MC.
4.  $\text{HOMO}_{\pi} \rightarrow \text{LUMO}_{\text{d}^*}$ . Esta excitação envolve os níveis de energia do ligante orgânico e do íon de MT. É uma excitação do tipo  $\pi\text{-d}^*$ . Ou seja, trata-se da transferência de um elétron (carga) do HOMO do ligante orgânico para a banda de condução (LUMO) do íon de MT, conhecida como “transferência de carga ligante-metal” (LMCT - Ligand to Metal Charge Transfer).

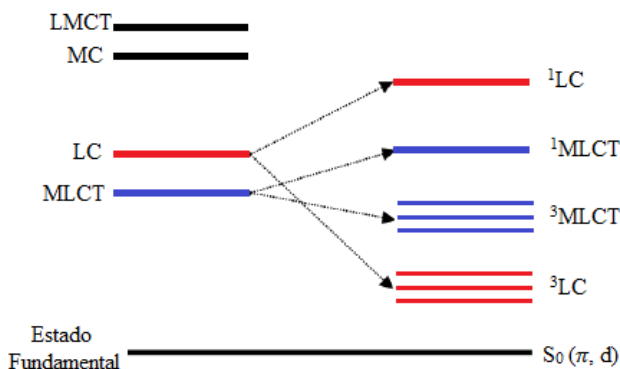


**Figura 4:** Níveis de energia e orbitais do MT e ligante orgânico e possíveis transições. Adaptado de [32, 33].

As excitações MC, LMCT, LC e MLCT e os respectivos níveis de energia associados a elas ilustrados na figura 4, permitem inferir que

a magnitude de energia obedece à ordem  $LMCT > MC > LC > MLCT$ . Entretanto, é esperado que a MC e a LMCT não sejam muito prováveis. Isto se deve ao fato de que, se o ligante orgânico tem um estado de baixa energia e o íon de MT de alta energia, o  $LUMO_{d^*}$  se encontra em altas energias, diminuindo (praticamente anulando) a possibilidade de transição. Além do mais, as excitações MC são proibidas por questões de simetria, de acordo com a regra de Laporte<sup>14</sup>. Portanto, apenas as transições LC e MLCT devem ser levadas em conta.

Conforme pontuado, cada excitação pode resultar num estado singlete ou tripleto. Portanto, para as excitações LC e MLCT são esperados oito estados<sup>15</sup>: dois singletos ( $^1LC$  e  $^1MLCT$ ) e seis tripletos ( $^3LC$  e  $^3MLCT$ ). De maneira geral, devido às diferenças espaciais da distribuição eletrônica dos orbitais envolvidos e as interações que ocorrem, as divisões de energia entre singlete e tripleto diferem muito: para a excitação LC a diferença de energia entre o estado  $^1LC$  e o  $^3LC$  é da ordem 1,24 eV, enquanto para a MLCT a diferença de energia entre o  $^1MLCT$  e o  $^3MLCT$  é da ordem 0,37eV [32]. A divisão de energia entre os estados singlete e tripleto para as excitações LC e MLCT estão ilustradas na figura 5.



**Figura 5:** Diferenças da magnitude de energia entre as transições LMCT, MC, LC MLCT (à esquerda) e entre os estados singletos e tripletos para as transições MLCT e LC (à direita). Adaptado de [32, 33].

<sup>14</sup> A Regra Laporte é uma regra de seleção em espectroscopia de absorção de elétrons que se aplica a moléculas centrossimétricas. Ela diz que as transições entre estados de uma mesma simetria em relação à inversão são proibidas [35].

<sup>15</sup> Os estados rotacionais e vibracionais não estão incluídos na descrição do modelo.

A mistura de estados induzida por interações entre diferentes configurações e SOC's, faz com que seja difícil prever e quantificar a priori os níveis de energia e, especificamente, o mais baixo estado tripleto, que é responsável pela emissão fosforescente. Entretanto, uma noção do caráter do estado excitado do mais baixo estado tripleto (LC ou MLCT), que é responsável pela energia de emissão (cor), pode ser estimando a partir do ZFS e do tempo de vida [33]. O SOC que envolve o menor estado do tripleto excitado também leva a ZFS neste estado, conforme apontado na seção anterior. Quanto maior o SOC, maior o ZFS. E quanto maior o ZFS, maiores são as características da excitação MLCT. O ZFS pode ser estimado por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE – Ressonance Paramagnétique Electronique)<sup>16</sup> e fornece uma aproximação para o estado excitado tripleto mais baixo: o ZFS até próximo de  $10^{-4}$  eV é atribuído ao estado de caráter LC fracamente perturbado pelo estado MLCT, entre  $5 \times 10^{-4}$  eV e  $5 \times 10^{-3}$  eV é típico de estados de caráter LC com grande perturbação do estado MLCT e acima de  $6 \times 10^{-3}$  eV (até próximo de  $3 \times 10^{-2}$  eV) tem caráter do estado MLCT dominante [32]. O tempo de vida do estado MLCT excitado, da ordem de ms a  $\mu$ s, ajuda na identificação do caráter deste estado.

Pereira [33] ainda elucida que um complexo de MT com puro estado tripleto terá uma baixa eficiência, devido às transições não radioativas. Por outro lado, outro complexo MT, com uma mistura de níveis de energia de caráter MLCT e LC com alta energia no singleto, será um ótimo candidato ao SOC e, conseqüentemente, será eficiente. Isto se deve ao fato de que o SOC é conhecido por ser eficiente para estados de energia MLCT e ineficiente para os de caráter LC [37]. Portanto, se o menor estado tripleto excitado é de caráter MLCT, um forte SOC com um estado singleto de alta energia é esperado e uma emissão fosforescente é muito provável. Por outro lado, se o menor estado tripleto é LC, o SOC com alta energia no estado singleto é pouco provável ou nulo. A única maneira para este estado se tornar um emissor tripleto eficiente é misturar um estado MLCT.

Como se pode notar, a emissão dos complexos de MT é um processo que envolve o conjunto da molécula e não pode ser atribuído ao íon de MT ou ao ligante orgânico individualmente. A emissão é um

---

<sup>16</sup> A RPE é a propriedade que elétrons desemparelhados têm de absorver e reemitir radiação eletromagnética quando colocados num campo magnético. Mais informações podem ser encontradas em [36].

mecanismo molecular global e diversos fatores têm influência sobre ela. Os principais<sup>17</sup> são [33]:

- *Número atômico Z do íon de MT.* O íon de MT é o principal responsável pelo SOC. Um aumento no Z significa um aumento na magnitude do SOC e, conseqüentemente, um aumento na fosforescência (aumento de eficiência);
- *Geometria molecular.* Os níveis de energia dos orbitais dd\* dependem da geometria molecular (octaédrica, tetraédrica, planar). Portanto, diferentes geometrias implicam em diferentes estados de energia;
- *Ligante orgânico.* O ligante orgânico é o principal responsável pela localização e modulação dos níveis de energia, especialmente do mais baixo estado excitado MLCT. Ele também auxilia no aumento da eficiência de fosforescência ao evitar a extinção interna;
- *Estado de oxidação.* Complexos neutros apresentam eficiência superior aos carregados eletricamente. Entretanto, estes são utilizados devido à possibilidade de ajuste de cor.

É preciso estar atento ao fato de que um complexo de MT que apresenta boa eficiência não irá, necessariamente, apresentar o mesmo comportamento quando aplicado num dispositivo eletroluminescente. É muito comum se observar que a eficiência de eletroluminescência é menor que a de fotoluminescência<sup>18</sup>. Isto se deve ao fato de que a eficiência de eletroluminescência é limitada pelos mecanismos de operação do dispositivo. Por outro lado, um dispositivo eficiente jamais poderá ser construído a partir de um complexo de MT com baixa eficiência.

### 1.2.3 Espectros de Emissão e Absorção

Em alguns casos, os principais espectros de emissão e absorção dos complexos de MT têm como característica as largas bandas, que estão associadas a um misto das transições MLCT e LC. Apesar de serem largas, tais bandas são sobressalentes ao espectro como um todo e facilmente distinguíveis.

---

<sup>17</sup> Foge ao intento deste trabalho fazer um estudo exaustivo destes fatores. Uma descrição detalhada com foco no aumento da eficiência e modulação dos níveis de energia (mudança de cor) pode ser encontrada em [32] e [33].

<sup>18</sup> É a emissão de luz de um material devido a uma excitação ótica.

As bandas de emissão, geralmente de largura entre 50-100 nm, são originadas principalmente no nível de energia MLCT. A sua energia de emissão equivale à diferença de energia entre o nível mais baixo estado tripleto (de caráter essencialmente MLCT) e o estado fundamental. Nas bandas de absorção, por sua vez, o caráter LC e MLCT podem ser facilmente observados. As absorções de caráter LC estão tipicamente no ultravioleta (UV), enquanto as de caráter MLCT estão no visível em comprimentos de onda menores, próximos ao UV [32].

Os espectros de emissão e absorção de complexos MT dependem da natureza específica dos níveis de energia do complexo. Estes, como já mencionado, não dependem unicamente da natureza do ligante ou do íon do MT, mas são atribuídos a toda a molécula.

É importante ressaltar que, quando aplicados como EL em dispositivos eletroluminescentes, outros fatores intrínsecos ao dispositivo podem influenciar na emissão e pequenas mudanças podem ser observadas, como desvios no espectro de emissão.

### **1.3 OLEDs**

O OLED é um dispositivo fabricado através da sobreposição de filmes finos de compostos orgânicos depositados em sequência entre dois eletrodos metálicos. A deposição dos filmes pode ser feita a partir de várias técnicas e inúmeras são as estruturas possíveis para um OLED.

#### **1.3.1 Fabricação e Estrutura**

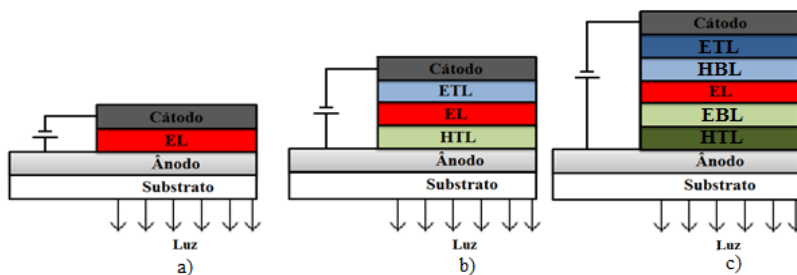
Os OLEDs podem ser fabricados a partir de polímeros (chamados de POLEDs) e de moléculas pequenas (chamados SMOLEDs<sup>19</sup>). A escolha da técnica de deposição dos filmes finos depende do tipo de material a ser depositado e suas propriedades. A técnica mais comum para deposição de moléculas orgânicas é a evaporação térmica resistiva em sistemas de alto vácuo. Óxidos e metais são geralmente depositados por pulverização catódica (sputtering). Materiais que degradam com a temperatura, como os polímeros conjugados, ou que apresentam altíssimo ponto de vapor, como alguns complexos de MT eletricamente

---

<sup>19</sup> Contração de small molecules e OLEDs. Os dispositivos OLEDs apresentados nesta dissertação são construídos com moléculas pequenas. Entretanto, por simplicidade, não será utilizada a terminologia SMOLED e sim OLED para se referir a tais dispositivos.

carregados, podem ser depositados em solução. As técnicas de deposição através de solução mais comuns são o spin coating, a impressão e o casting [25].

Existem inúmeras estruturas para um OLED. As estruturas podem variar de acordo com o número de camadas, a espessura e o material utilizado em cada uma delas. Na figura 6 são apresentados três exemplos de possíveis estruturas sobre um substrato transparente, que pode ser rígido ou flexível. A primeira (figura 6a), mais simples de todas, consiste de um ânodo transparente, uma EL formada pelo semiconductor e um cátodo metálico (Ânodo/EL/Cátodo). A segunda (figura 6b), convencional, apresenta um ânodo transparente, uma camada transportadora de buracos (HTL - Hole Transport Layer), uma EL, uma camada transportadora de elétrons (ETL - Electron Transport Layer) e um cátodo metálico (Ânodo/ HTL/EL/ETL/Cátodo). A terceira (figura 6c), mais complexa, é formada por um ânodo transparente, uma HTL, uma camada bloqueadora de elétrons (EBL - Electron Blocking Layer), uma EL, uma camada bloqueadora de buracos (HBL - Hole Blocking Layer), uma ETL e um cátodo metálico (Ânodo/EBL/HTL/EL/ETL/HBL/Cátodo). É importante frisar que à medida que a complexidade da estrutura do OLED aumenta, eventuais problemas, como a dissolução de uma camada pela outra, por exemplo, podem surgir em processos de deposição por solução.



**Figura 6:** a) Estrutura de um OLED simples: Ânodo/EL/Cátodo; b) Estrutura de OLED convencional: Ânodo//HTL/EL/ETL/Cátodo; c) Estrutura de um OLED complexo: Ânodo/ HTL/EBL/ EL/ HBL ETL/ /Cátodo.

Um OLED de estrutura simples é o mais fácil de fabricar e reproduzir. Todavia, ele não corresponde à maioria dos sistemas existentes [32]. Um semiconductor para tal sistema, além de ter uma boa natureza emissiva, deve ter uma a mobilidade de elétrons e buracos semelhante e os níveis de HOMO e LUMO devem “corresponder” à

localização para um contato ôhmico com os eletrodos. Caso contrário, a eficiência de emissão é baixa. O aumento do número de camadas é utilizado para melhorar a eficiência de emissão do dispositivo, com o intuito de facilitar a injeção e transporte de portadores de carga, além de modular a recombinação no interior da EL.

### 1.3.2 Mecanismo de Funcionamento

O mecanismo de funcionamento de um OLED tem na eletroluminescência o seu cerne. De maneira elementar, o mecanismo de funcionamento de um OLED com estrutura simples (ânodo/EL/Cátodo) pode ser descrito em quatro etapas (Figura 7):

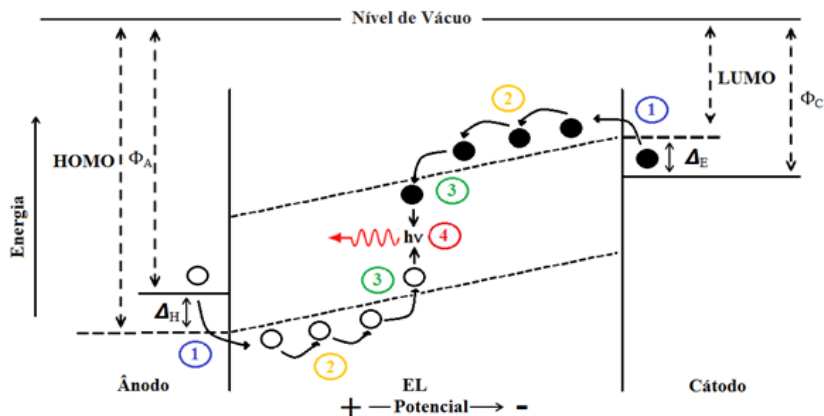
1. *Injeção*. Ao se aplicar uma diferença de potencial externa de modo direto nos eletrodos (ânodo e cátodo), os buracos são injetados pelo ânodo e os elétrons pelo cátodo; ao serem injetados, os buracos devem vencer uma “barreira de energia”  $\Delta_H$  que consiste da diferença entre as energias do HOMO do material emissor e a função trabalho<sup>20</sup>  $\phi_A$  do ânodo; de modo análogo, ao serem injetados pelo cátodo, os elétrons devem vencer uma “barreira de energia”  $\Delta_E$  que consiste da diferença entre as energias do LUMO do material emissor e a função trabalho  $\phi_C$  do cátodo.
2. *Transporte*. Os buracos são transportados pelo HOMO e os elétrons pelo LUMO do material emissor<sup>21</sup>; geralmente, o transporte é feito por “saltos” (hopping)<sup>22</sup>.
3. *Recombinação*. Os portadores de carga, buracos e elétrons, encontram-se numa região, conhecida como zona de recombinação, dando origem a um estado ligado neutro, uma “quase-partícula”, chamada éxciton.
4. *Decaimento e emissão de luz*. Devido à instabilidade energética o éxciton decai radioativamente, emitindo luz, ou não radioativamente, fornecendo energia elástica ao semiconductor (fônons).

---

<sup>20</sup> Energia necessária para remover um elétron ao nível de vácuo.

<sup>21</sup> Na figura 7, os níveis de HOMO e LUMO representados estão inclinados devido ao campo interno (built-in field), que é dado por  $V_{bi} = \phi_C - \phi_A$ .

<sup>22</sup> Caso o OLED tenha outras camadas, como HTL ou ETL, os portadores de carga (elétron e buraco) são transportados através destas.



**Figura 7:** Mecanismo de funcionamento de um OLED com estrutura simples em 4 etapas: 1) Injeção; 2) Transporte; 3) Recombinação; 4) Decaimento e emissão de luz.

O mecanismo apresentado ilustra os principais processos envolvidos no funcionamento de um OLED. Entretanto, há diversos pormenores que merecem atenção para que o dispositivo apresente um bom funcionamento: as “barreiras de energia”  $\Delta$  para a injeção dos portadores de carga, elétron e buraco, não devem ser muito altas e, portanto, as funções trabalho  $\phi$  e os níveis de HOMO e LUMO devem combinar; a recombinação deve acontecer no centro da camada emissora, caso a estrutura tenha várias camadas; o número de portadores de carga deve ser balanceado; e a mobilidade dos portadores de carga deve ser alta.

Os éxcitons formados devido à recombinação do par elétron-buraco nos níveis de energia da camada emissora obedecem às estatísticas de spin para estados excitados. Portanto, são formados éxcitons singletos (S) e tripletos (T) na proporção de 1:3 [31]. Nos semicondutores orgânicos tradicionais, os éxcitons T decaem de forma não-radioativa e sua energia é dissipada em forma de calor, enquanto os éxcitons S decaem rapidamente de forma radioativa emitindo luz (fluorescência). Os OLEDs baseados nestes materiais são conhecidos como “OLEDs Fluorescentes” e apresentam baixa eficiência. Uma alternativa para aumentar a eficiência é o emprego de materiais emissores do estado tripleto (fosforescentes), como é o caso dos complexos de MT e de TR. Conforme a seção anterior, estes materiais apresentam uma alta eficiência devido ao forte SOC que proporciona o



ISC e a emissão radioativa do estado tripleto (fosforescência). Os OLEDs baseados nestes materiais são conhecidos como “OLEDs Fosforescentes” e geralmente apresentam alta eficiência.

### 1.3.3 Materiais para OLEDs

Construir um OLED eficiente não é tarefa simples. Os desafios vão desde a utilização de materiais adequados até a otimização dos mecanismos de funcionamento.

Embora os materiais orgânicos possam transportar tanto elétrons quanto buracos, com mobilidades entre  $10^{-8}$  e  $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , a mobilidade de buracos tem ordens de magnitude maiores que a de elétrons: a mobilidade de elétrons é de aproximadamente  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ , enquanto a de buracos é de aproximadamente  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  [38]. Portanto, balancear as cargas dentro da EL usando materiais e camadas específicas é a maior dificuldade na busca de um OLED eficiente. Uma injeção desbalanceada na EL resulta num excesso de corrente, de buracos ou de elétrons, que gera um aumento de processos não radioativos, devido à interação do éxciton com o excesso de corrente de cargas [25].

Existem diversos materiais já estudados com funcionalidades específicas, enquanto outros ainda são desenvolvidos. Para que possa ser utilizado em OLED, de maneira geral, o material deve atender alguns requisitos, tais como: adequação a um procedimento de deposição (spin coating, impressão, deposição a vácuo, etc); formação de um bom filme<sup>23</sup> (uniforme e com baixa rugosidade); elevada temperatura de transição de fase; boa estabilidade química e fotoquímica; baixas barreiras de injeção de portadores de carga; e boa mobilidade dos portadores de carga [32].

Sem o intuito de ser exaustiva, a seção seguinte apresenta alguns materiais utilizados em OLEDs, incluindo os que foram utilizados neste trabalho, separados por funcionalidade.

#### 1.3.3.1 Injetores de Carga

A injeção dos portadores de carga, elétron e buraco, é feita a partir dos eletrodos. Entretanto, é muito comum que outras camadas sejam inseridas no dispositivo para melhorar e balancear a injeção na camada EL. Uma injeção balanceada na camada EL é vital para o bom funcionamento do dispositivo, como foi pontuado.

---

<sup>23</sup> Filmes de materiais orgânicos em dispositivos optoeletrônicos são amorfos.

Para que um material seja um injetor de elétrons eficiente ele deve, primeiramente, ter uma baixa função trabalho  $\phi$ . Isto faz com que a barreira de potencial  $\Delta_E$  entre o eletrodo (cátodo) e o LUMO dos materiais orgânicos seja minimizada. Além do mais, ele deve ter alta condutividade, alta refletância<sup>24</sup>, boa estabilidade química e propriedades de formação de filme. Alguns metais, como o Mg e o Ca, por exemplo, têm baixas funções trabalho e são atraentes para a aplicação em OLEDs. Entretanto, ao passo que a baixa função trabalho favorece a injeção de elétrons, ela também leva a alta reatividade química (oxidação), o que afeta o desempenho dos dispositivos.

Uma alternativa para o problema da oxidação é a utilização ligas metálicas, como a Mg:Ag ou LiF:Al, por exemplo, que têm um processo de degradação minimizado [39]. Outra consiste em depositar uma camada de um metal com baixa função trabalho (Ca, por exemplo), seguida de outra de um material com função trabalho mais alta (Al, por exemplo) e, portanto, mais estável, que isole a primeira do contato com o ambiente [40].

Além da camada metálica (cátodo), outras camadas podem ser inseridas no dispositivo no intuito de melhorar a injeção de elétrons. Mostrou-se que uma fina camada de LiF (0,1 a 1nm) entre o material orgânico e cátodo de Al tem contribuído para a injeção de elétrons e, consequentemente, para melhorar eficiência do dispositivo [41].

Apesar de ter uma função trabalho relativamente alta, o Al é um dos metais mais utilizados na construção de OLEDs, especialmente para fins de pesquisa. Isto se deve à facilidade de deposição em comparação aos demais materiais. A tabela 1 apresenta alguns valores de função trabalho  $\phi$  para os materiais metálicos mais utilizados em OLEDs [42].

---

<sup>24</sup> Caso se queira construir um OLED totalmente transparente, o material utilizado para a injeção de elétrons também deve ser transparente ou suficientemente fino para ser transparente à luz.

**Tabela 1:** Materiais metálicos e suas respectivas funções trabalho.

<b>Material</b>	<b>Função Trabalho (eV)</b>
Al	4,2
LiF/Al	3,6-3,8
Ca/Al	2,9
Mg:Ag	2,9
Ba/Al	2,6
Mg	3,6
Au	5,1

Para que um material possa ser um injetor de buracos eficiente ele deve, primeiramente, ter uma alta função trabalho  $\phi$ . Isto faz com que a barreira de potencial  $\Delta_H$  entre o eletrodo (ânodo) e o HOMO dos materiais orgânicos seja minimizada. Entretanto, contrário aos injetores de elétrons, não é interessante que os injetores de buracos sejam metais ou que sejam muito finos. É preciso se extrair a luz emitida pela EL do dispositivo. Se o injetor de elétrons é refletor e não deixa que a luz escape por ele, é necessário que o injetor de buracos seja transparente e permita a passagem da luz. Caso contrário, ela ficará confinada, podendo apenas sair pelas laterais, o que resultaria numa baixa eficiência. Além disso, os demais requisitos para que um material seja promissor enquanto injetor de buracos são a alta condutividade, boa propriedade de formação de filme e estabilidade térmica e química ao ambiente.

Uma das classes de materiais que reúnem todos estes requisitos são os óxidos transparentes, especialmente o óxido de In dopado com Sn (ITO - Indium Tin Oxide). Os filmes de ITO podem ser depositados por diversas técnicas, incluindo a deposição por vapor químico (CVD – Chemical Vapor Deposition), erosão catódica (sputtering), evaporação, deposição por laser pulsado (PLD – Pulsed Laser Deposition), spray pyrolysis, entre outras [25]. O ITO é um semicondutor tipo  $n^{25}$  e, embora suas características óticas, elétricas e de superfície dependam do processo de deposição, ele geralmente apresenta uma alta condutividade elétrica (entre  $10^{20}$  e  $10^{21} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ), boa transmitância no visível (400 - 700 nm >85%), rugosidade superficial moderada (em torno de 2nm) e uma função trabalho relativamente baixa e variável entre 4,5 e 5 eV [43,

<sup>25</sup> Semicondutor tipo n é um semicondutor que tem abundância de elétrons livres no material.

44]. Apesar da larga utilização, os inconvenientes do ITO são a sensibilidade da sua função trabalho, que pode variar devido a processos de limpeza (com ozônio, por exemplo) e a reatividade química da sua superfície (íons podem migrar para o dispositivo) [44].

Apesar da larga utilização do ITO para pesquisa em OLEDs e na indústria de maneira geral, alternativas para injetores de buracos em dispositivos vêm sendo estudadas extensivamente. Entre elas pode se destacar o óxido de zinco (ZnO) [45], o grafeno [46] e o poli (3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT:PSS) [47]. Vale pontuar que o PEDOT:PSS é muito utilizado como camada adicional sobre o ITO, pois facilita a injeção e transporte de buracos até a EL e cria uma interface melhor para sua deposição.

A injeção de buracos pode ser melhorada através da inserção de uma camada injetora de buraco sobre o ânodo. A Ftalocianina de Cobre (CuPc) tem se mostrado uma boa opção. Além de aumentar a injeção de buracos, que proporciona o aumento da eficiência, ela também contribui para aumentar a estabilidade do dispositivo. Entretanto, a capacidade de atuar como camada injetora de buracos depende das condições de deposição e da espessura: a injeção é progressivamente reduzida com o aumento da espessura no intervalo de 0 a 30nm. [25].

### 1.3.3.2 Transportadores de Carga

A utilização de transportadores de carga provenientes dos eletrodos para a camada EL tem se mostrado eficiente para balancear as cargas e, consequentemente, aumentar a eficiência do dispositivo.

Para que um material seja um transportador de elétrons eficiente ele deve ter e um uma boa mobilidade de elétrons, além de uma boa morfologia na superfície do filme e estabilidade térmica e eletroquímica. O Alq<sub>3</sub> é o material mais estudado e utilizado como transportador de elétrons, pois apresenta todas estas características [48]. Sua mobilidade de elétrons é de aproximadamente  $5 \pm 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ . Ademais, ele é de fácil síntese, purificação e um ótimo emissor na cor verde, com uma larga banda centrada em 510 nm [49]. Dentre os diversos materiais estudados nos últimos anos, os que contêm oxadiazol<sup>26</sup>, como o 2-(4-bifenil)-5-(4-tert-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol (butil - PBD), têm se

---

<sup>26</sup> Oxadiazóis são membros de um grupo de compostos heterocíclicos aromáticos formados por um anel de cinco membros que contém dois átomos carbono, dois de nitrogênio e um de oxigênio.

destacado. Eles apresentam boas mobilidades de elétrons e têm sido utilizados como camada transportadora de elétrons [50].

Para que um material seja um transportador de buracos eficiente ele deve ter e um uma boa mobilidade de buracos, além de uma boa morfologia na superfície do filme e estabilidade térmica e eletroquímica. O N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difênil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (NPB) é o composto mais estudado e utilizado como transportador de buracos por apresentar estas características. Sua mobilidade de buracos é de aproximadamente  $6,3 \times 10^{-6}$  a  $1,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ . Além do mais, ele é de fácil deposição em filme fino [51]. Outras moléculas bastante utilizadas como transportadores de buracos semelhantes ao NPB são o N, N'-difênil-N, N-bis [3-metilfenil]-1,1'-bifenil- 4,4'-diamina (TPD) e o 1-(3-metilfenil)-1,2,3,4 tetraidroquinolina-6-carboxialdeído-1,1'-difênilhidrazona (MTCD) [25].

Alguns polímeros semicondutores também são utilizados como camada transportadora de buracos, como o poli-(N-vinil carbazol) (PVK) [51]. Este foi utilizado nesta dissertação e uma seção sobre ele é apresentada no capítulo 2.

### 1.3.3.3 Emissores Orgânicos

A gama de compostos orgânicos que podem ser aplicados na camada EL de OLEDs é muito vasta. Dispositivos eficientes de praticamente todas as cores podem ser reproduzidos a partir dos materiais e da estrutura adequada. Entretanto, o desenvolvimento e estudo de novos materiais orgânicos emissores é tarefa atual e necessária. Em seu horizonte estão o baixo custo de produção, a facilidade dos processos de síntese e purificação e a estabilidade físico-química, aliadas à eficiência. Nesta perspectiva, os complexos de MT, especialmente os de Ru, são uma alternativa promissora.

Os complexos de MT, entre eles o Ru (II) (Ru com estado de oxidação +2), são geralmente depositados em matrizes poliméricas dielétricas ou principalmente semicondutoras. Além de contribuir na formação de um bom filme, estas fazem o transporte e a transferência de energia para o complexo, auxiliam no equilíbrio da injeção de portadores de carga e no confinamento dos mesmos na EL, o que aumenta a eficiência do dispositivo. O PVK, juntamente com o CBP, tem se mostrado uma boa opção de matriz semicondutora para complexos de Ru (II) [52]. Suas bandas de emissão (região do azul) estão muito próximas da absorção MLCT dos complexos de MT, o que facilita a transferência de energia.

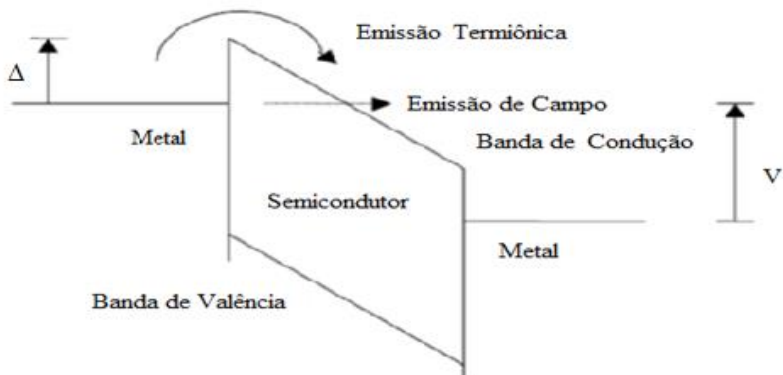
O desempenho de OLEDs baseados em complexos de Ru (II) é limitado pelas baixas mobilidades dos portadores de carga, principalmente de elétrons, as quais dependem do ligante orgânico coordenado. Isto motivou a incorporação de ligantes funcionais ao complexo, especialmente poliméricos. Os ligantes poliméricos permitem que as cargas sejam transportadas ao longo da cadeia, além de auxiliar na formação de um bom filme. Yersin [32] apresenta vários resultados de melhoras obtidas na mobilidade e, conseqüentemente na eficiência, através da incorporação de ligantes funcionais nos complexos de Ru (II).

Por fim, é preciso salientar que a estrutura de OLEDs baseados em complexos de Ru (II) não diferencia da estrutura para qualquer outro tipo de material. É praticamente impossível se construir um OLED eficiente baseado em complexos de Ru (II) (ou qualquer outro MT) com uma única camada, com exceção para as LECs devido à baixa injeção e mobilidade dos portadores de carga. Deste modo, comumente são utilizadas outras camadas no intuito de aumentar a injeção e a mobilidade dos portadores de carga, o confinamento na EL, etc, [33].

### **1.3.4 Injeção e Transporte de Carga em OLDs**

Os processos de injeção e transporte dos portadores de carga são vitais para o bom funcionamento de um OLED. Apesar de existirem vários modelos que descrevam estes processos, eles ainda são objeto de estudo.

A injeção de portadores de carga no interior dos filmes de semicondutores orgânicos a partir dos eletrodos se dá através do processo de tunelamento tipo Fowler-Nordheim (ou emissão de campo) e/ou emissão termiônica [53, 54]. Ambos os processos estão relacionados com a barreira de potencial que se forma na junção metal/semicondutor orgânico, a qual o portador de carga precisa ultrapassar (figura 8). Esta barreira resulta da diferença de energia da função trabalho do metal e o nível de HOMO/LUMO do material orgânico. A ocorrência de um processo ou outro depende do tipo de eletrodo, dos materiais e da estrutura dos OLEDs [55].



**Figura 8:** Ilustração da emissão de efeito de campo e termiônica numa estrutura metal/semicondutor/metal.  $\Delta$  é a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e  $V$  é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos [25].

O processo injeção por tunelamento tem como âmago o efeito de túnel quântico<sup>27</sup>, onde a função de onda tem uma probabilidade diferente de zero de atravessar uma barreira de potencial. Fowler-Nordheim mostraram que é possível obtê-lo a partir de uma barreira de potencial triangular decorrente da existência de um campo elétrico na superfície do metal, quando se aplica um campo elétrico suficientemente grande [53]. Uma vez injetados no LUMO do material orgânico, os portadores de carga se movem em direção ao contraeletrodo devido à ação do campo elétrico. A densidade de corrente  $J$  que atravessa o dispositivo nesta situação é dada por [56]:

$$J = \frac{q^3}{2\pi h} \frac{E^2}{\Delta} \left[ -\frac{4(2m)^{\frac{1}{2}} \Delta^{\frac{2}{3}}}{3qEh} \right] \quad (1)$$

onde  $q$  é a carga elementar do elétron ( $1,602 \times 10^{-19}$  C),  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  m<sup>2</sup>kg/s),  $\hbar = h/2\pi$ ,  $E$  é a intensidade do campo elétrico,  $\Delta$  é o valor da barreira de potencial na interface metal/semicondutor,  $m$  é a massa efetiva do portador de carga. O campo elétrico é dado por  $E = V/d$ , onde  $V$  é o potencial e  $d$  a espessura do filme. É fácil perceber na equação 1 que a densidade de corrente é função do campo elétrico e não depende da temperatura.

O processo de injeção termiônica se baseia na energia térmica. A passagem pela barreira de potencial na junção metal/semicondutor

<sup>27</sup> É um fenômeno da mecânica quântica no qual as partículas podem transpor um nível de energia classicamente proibido.

orgânico ocorre quando os portadores de carga têm energia térmica suficiente para atravessá-la. Neste caso, a densidade de corrente  $J$  é dada pela equação:

$$J = \left( -\frac{4\pi m k^2}{h^3} \right) T^2 \exp \left( \frac{\Delta}{kT} \right) \quad (2)$$

onde  $T$  é a temperatura absoluta e  $k$  é a constante de Boltzmann [57]. Como se pode perceber, a densidade de corrente não é função do campo elétrico. Entretanto, ela pode ser escrita como função deste se o Efeito Schottky<sup>28</sup> for levado em conta. Neste caso, a altura da barreira efetiva ( $\Delta_e$ ) sentida pela partícula na interface metal/semicondutor orgânico é dada por [58]:

$$\Delta_e = \Delta - \left( \frac{3q}{4\pi\epsilon} \right)^{1/2} E^{1/2} \quad (3)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material. Substituindo a equação 3 em 2, a densidade de corrente pode ser escrita como função de do campo elétrico e da temperatura.

Nos semicondutores orgânicos, após a injeção devido à aplicação de um potencial, o transporte dos portadores de carga ocorre sob a ação do campo elétrico e é influenciado pelo número de armadilhas presentes nos materiais e pela mobilidade. Os diferentes mecanismos de condução de carga num OLED podem ser observados através da curva logarítmica da densidade de corrente  $J$  em função da voltagem  $V$ .

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) pode ser escrita como:

$$\sigma = ne\mu \quad (4)$$

onde  $n$  é a concentração dos portadores de carga,  $\mu$  é a mobilidade dos portadores de carga e  $e$  é a carga do elétron. Para um caso simples onde não há variação temporal do de  $n$  e de  $E$ , a densidade de corrente pode ser escrita a partir da equação 4 como:

$$J = \sigma E = ne\mu \frac{V}{d} \quad (5)$$

Para o caso de um semicondutor tomado como ideal, que não apresenta armadilhas e cuja mobilidade dos portadores de carga não varia com o campo elétrico, a condutividade é dada apenas pela densidade de portadores de cargas intrínsecos (livre de carga gerada termicamente) e é constante. Portanto, a densidade de corrente é diretamente proporcional à voltagem  $V$  e a curva característica é linear. Neste caso, se diz que o dispositivo apresenta comportamento ôhmico [26].

---

<sup>28</sup> O efeito Schottky consiste numa redução da barreira de energia para a injeção do portador na interface metal/semicondutor [25].



No caso de um dispositivo cujos contatos injetores sejam ôhmicos<sup>29</sup>, feitos do mesmo material, sem barreira de potencial para injeção e fonte infinita de portadores de carga, a concentração dos portadores de carga injetados para dentro do material orgânico é pequena e não afeta o campo elétrico significativamente para uma baixa tensão aplicada. Portanto, o campo elétrico pode ser tomado como constante. Neste caso, a equação 5 é válida. À medida que o potencial aplicado aumenta, ocorre a injeção e consequente aumento da densidade dos portadores de carga, que passam a modular o campo elétrico no interior da amostra. Formam-se excessos de portadores de carga nas proximidades dos eletrodos, conhecidos como carga espacial, o que faz com que o campo elétrico diminua no local. Consequentemente, a velocidade dos portadores de carga também diminui, já que ela é proporcional ao campo elétrico. Isto faz com que a corrente e a condutividade elétrica seja limitada no dispositivo. Este efeito é conhecido como corrente limitada por carga espacial (SCLC – Space-Charge Limited Current) [59]. Para este caso, num material livre de armadilhas, a equação 5 é reescrita como a equação de Mott-Gurney [60]<sup>30</sup>:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (6)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo ( $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$ ).

Em dispositivos reais o transporte de portadores de carga geralmente é afetado pelas armadilhas presentes nos filmes finos dos materiais orgânicos. Os portadores de carga armadilhados não contribuem para o transporte e podem diminuir a densidade de corrente de condução do regime SCLC em várias ordens de grandeza. O regime SCLC controlado por armadilhas é conhecido como SCLC-limitado por armadilhas (SLC-Trap Limited). Para um material com armadilhas, a mobilidade passa a ser modulada por um fator  $\theta$  que é definido pela razão entre a densidade de portadores de cargas livres e a densidade total de portadores de carga (livres e armadilhados). Portanto, para este regime, a equação Mott-Gurney pode ser escrita como [60]:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (7)$$

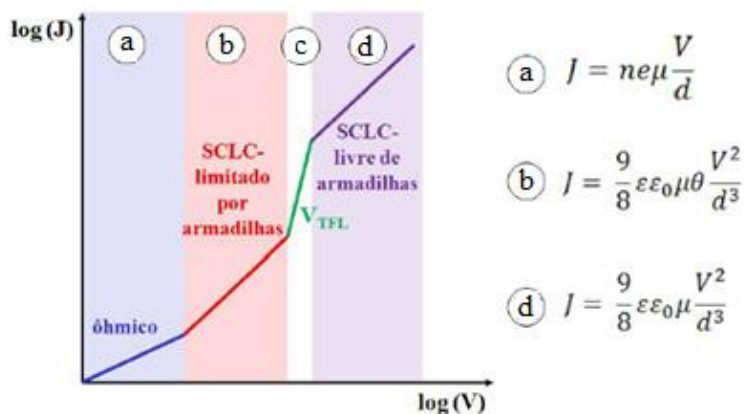
---

<sup>29</sup> Contato ôhmico é um contato que conduz igualmente para qualquer sentido da tensão e cuja resistência  $R$  independe da tensão e corrente que o atravessa.

<sup>30</sup> A equação apresenta a variação da densidade de corrente proporcional ao quadrado do potencial. Entretanto, esta dependência pode variar de acordo com “ $n$ ” e pode assumir outros valores.

Ao passo em que se aumenta a voltagem, a densidade de portadores de cargas injetados se torna grande, de modo a preencher todas as armadilhas do filme. Este regime é conhecido como “trap-filled” (“Armadilhas preenchidas”, em tradução livre). Assim, após o preenchimento de todas as armadilhas, os portadores que são injetados estão livres para participar da condução. Este regime é conhecido como SCLC-Livre de Armadilhas (SCLC-Trap Free). O sistema novamente se comporta como um semiconductor perfeito e a equação 6 novamente é válida. Vale pontuar que este regime é muito difícil de ser atingido, já que a concentração de armadilhas nos semicondutores orgânicos é muito alta.

A figura 9 ilustra o comportamento ideal dos regimes indicados numa curva da densidade de corrente em função da voltagem em escala log-log para um material orgânico e as respectivas equações da densidade de corrente associadas.



**Figura 9:** Gráfico  $J/V$  em escala log-log; **a)** regime ôhmico; **b)** regime SCLC-Limitado por armadilhas; **c)** Trap Filled; **d)** SCLC – Livre de armadilhas [26].

## 2. MATERIAS E MÉTODOS

O presente capítulo, de caráter informativo, é reservado aos materiais e métodos utilizados nesta dissertação. Inicialmente são apresentadas a síntese dos complexos de Ru (II) e as técnicas experimentais empregadas na sua caracterização, bem como algumas informações pertinentes sobre os demais materiais. Em seguida, o processo de fabricação dos OLEDs e as técnicas utilizadas na sua caracterização são descritas.

### 2.1 Materiais

Nesta dissertação são estudados quatro complexos de Ru (II), dois conhecidos na literatura e dois inéditos. Estes compostos foram obtidos através de uma rota de síntese conhecida, relativamente simples, rápida e que apresenta bom rendimento. Os demais materiais utilizados foram adquiridos comercialmente.

#### 2.1.1 Síntese dos Complexos de Ru (II)

Os complexos de Ru (II) consistem de um íon de Ru ligado a ligantes orgânicos cercados por contraíons que equilibram a carga. Embora estes complexos possam ser escritos de maneira genérica como  $Ru[(L)_3](X)_2$ , onde L é o ligante orgânico e X o contraíon, eles geralmente são escritos como  $[RuL_3]^{+2}$  ou  $RuL_3$ .

Uma rápida consulta na literatura permite concluir que os complexos de Ru (II) têm sido extensivamente estudados nos últimos anos e, deste modo, existem várias rotas para a sua síntese. A rota de síntese utilizada nesta dissertação foi feita de acordo com Damrauer et al [61]:

*Síntese do complexo  $[Ru(Bpy)_3](BF_4)_2$ .* Em um balão de 2 bocas, sob atmosfera inerte (Ar), foi adicionado 0,160 g (0,33 mmol) de  $Ru(DMSO)_4Cl_2$  a uma solução de 10 ml de etilenoglicol contendo 0,197 g (1,22 mmol) de 2,2'-bipiridina ( $(C_5H_4N)_2$ ) (Bpy). Após a solução ter sido refluxada por 3 horas, adicionou-se 1,503 g de tetrafluorborato de sódio ( $NaBF_4$ ) dissolvido em 5 ml de água e a solução foi mantida por 1 h a  $-10\text{ }^{\circ}C$ . Por fim, o precipitado foi filtrado e lavado com etanol

gelado, clorofórmio e seco em vácuo. Foi obtido 0,248 g do complexo de  $[Ru(Bpy)_3](BF_4)_2$  na forma de um sólido alaranjado em rendimento quantitativo.

*Síntese do complexo  $[Ru(Phen)_3](BF_4)_2$ .* Em um balão de 2 bocas, sob atmosfera inerte (Ar), foi adicionado 0,161 g (0,33 mmol) de  $Ru(DMSO)_4Cl_2$  a uma solução de 10 ml de etilenoglicol contendo 0,216 g (1,21 mmol) de 1,10-fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2$ ) (Phen). Após a solução ter sido refluxada por 3 horas, adicionou-se 1,501 g de tetrafluorborato de sódio ( $NaBF_4$ ) dissolvido em 5 ml de água e a solução foi mantida por 1 h a  $-10\text{ }^{\circ}C$ . Por fim, o precipitado foi filtrado e lavado com etanol gelado, clorofórmio e seco em vácuo. Foi obtido 0,256 g do complexo de  $[Ru(Phen)_3](BF_4)_2$  na forma de um sólido alaranjado em rendimento quantitativo.

*Síntese do complexo  $[Ru(TDZP)_3](BF_4)_2$ .* Em um balão de 2 bocas, sob atmosfera inerte (Ar), foi adicionado 0,082 g (0,17 mmol) de  $Ru(DMSO)_4Cl_2$  a uma solução de 10 ml de etilenoglicol contendo 0,142 g (0,59 mmol) de [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina ( $C_{12}H_6N_4S$ ) (TDZP). Após a solução ter sido refluxada por 3 horas, adicionou-se 1,502 g de tetrafluorborato de sódio ( $NaBF_4$ ) dissolvido em 5 ml de água e a solução foi mantida por 1 h a  $-10\text{ }^{\circ}C$ . Por fim, o precipitado foi filtrado e lavado com etanol gelado, clorofórmio e seco em vácuo. Foi obtido 0,142 g do complexo de  $[Ru(TDZP)_3](BF_4)_2$  na forma de um sólido marrom em rendimento quantitativo.

*Síntese do complexo  $[Ru(PhenSe)_3](BF_4)_2$ .* Em um balão de 2 bocas, sob atmosfera inerte (Ar), foi adicionado 0,122 g (0,25 mmol) de  $Ru(DMSO)_4Cl_2$  a uma solução de 10 ml de etilenoglicol contendo 0,251 g (1,04 mmol) [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*][1,10]fenantrolina ( $C_{12}H_6N_4Se$ ) (PhenSe). Após a solução ter sido refluxada por 3 horas, adicionou-se 1,500 g de tetrafluorborato de sódio ( $NaBF_4$ ) dissolvido em 5 ml de água e a solução foi mantida por 1 h a  $-10\text{ }^{\circ}C$ . Por fim, o precipitado foi filtrado e lavado com etanol gelado, clorofórmio e seco em vácuo. Foi obtido 0,221 g do complexo de  $[Ru(PhenSe)_3](BF_4)_2$  na forma de um sólido marrom em rendimento quantitativo.

O composto  $Ru(DMSO)_4Cl_2$  foi sintetizado pelo Prof. Dr. Bernardo de Souza e os ligantes orgânicos TDZP e PhenSe pelo Dr.

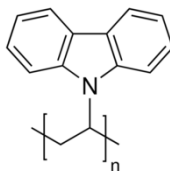
Hugo Braga<sup>31</sup>. Os demais compostos utilizados na síntese foram adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich e usados sem qualquer manipulação.

Os complexos  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  e  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$  são conhecidos na literatura, enquanto o  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  são inéditos [2,63]. Os ligantes TDZP e PhenSe são derivados do Phen e a diferença entre eles consiste da presença de um átomo de S e Se, respectivamente, ambos pertencentes aos calcogênios (grupo 6A). Todos os complexos são solúveis em acetonitrila (ACT), tetraidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), principalmente. Suas propriedades estão detalhadas no capítulo de resultados.

### 2.1.2 Poli (9- vinilcarbazole) (PVK)

O Poli(9-vinilcarbazole) (PVK) é um polímero semicondutor que foi sintetizado pela primeira vez em 1934. Entretanto, ele recebeu atenção apenas na década de 1960, quando suas propriedades de fotocondutividade<sup>32</sup> foram descobertas. Em 1970, ele foi empregado na indústria pela primeira vez na série Eu Copiadora da IBM. Atualmente, ele é utilizado principalmente em eletrônica orgânica [64].

O monômero de PVK, de fórmula geral  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$ , tem uma estrutura aromática de vinil (figura 10). Diversas são as suas rotas de síntese e purificação<sup>33</sup>.



**Figura 10:** Estrutura do PVK.

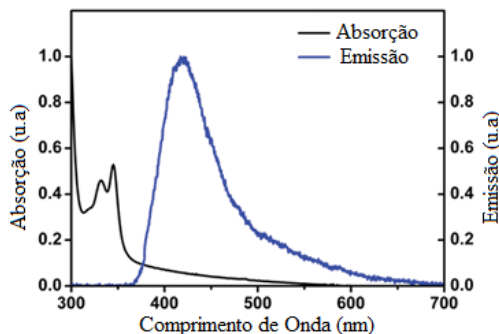
O PVK apresenta boa estabilidade térmica, até aproximadamente 300°C. Ele é solúvel em vários solventes orgânicos comuns, como benzeno, tolueno, clorofórmio e tricloroetano [65]. Seu nível de HOMO e LUMO é 5,8 eV e 2,2 eV, respectivamente. O seu espectro de

<sup>31</sup> A síntese e as propriedades dos compostos TDZP e PhenSe estão bem escritas em detalhes em [62].

<sup>32</sup> Fotocondutividade é a propriedade que certos materiais têm de se tornarem condutores pela ação da luz.

<sup>33</sup> Diversas rotas de síntese podem ser encontradas em [66].

absorção no UV e emissão em solução e em filme são muito semelhantes. Ele absorve apenas no UV com um pico sobressalente em 345nm e emite uma banda larga com pico em 420 nm (Figura 11).



**Figura 11:** Espectro de emissão e absorção do PVK em filme [65].

Devido às suas propriedades, o PVK é largamente empregado em OLEDs como camada ativa, como matriz e, principalmente, como camada transportadora de buracos. Utilizado como camada ativa, ele emite no azul-violeta, com pico em torno de 410 nm [67]. Por ser de fácil deposição via solução e formar um filme com baixa rugosidade, ele é usado como matriz. De acordo com Yersin [32] ele é uma ótima opção de matriz para os complexos de MT, pois a sua banda de emissão coincide com as bandas de absorção dos complexos, o que facilita os processos de transferência de energia da matriz para o complexo. Todavia, por se um excelente transportador de buracos ele é amplamente usado como camada transportadora de buracos [68].

Nesta dissertação, o PVK foi utilizado como camada transportadora de buracos, mas sua principal função foi ajudar na formação do filme fino dos complexos de Ru (II). O PVK foi adquirido da Sigma-Aldrich e utilizado sem qualquer manipulação.

## 2.2 Caracterizações dos Complexos de Ru (II)

Conhecer as propriedades dos compostos é de suma importância para que possam ser aplicados posteriormente. Nesta perspectiva, os complexos de Ru (II) foram caracterizados a partir de uma série de técnicas disponíveis. Em seguida, foram aplicados como camada ativa em OLEDs.

### 2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica que permite identificar um composto, quantizar e investigar a composição de determinada amostra ou a espessura de filmes orgânicos. Por ser rápida e confiável, ela é largamente utilizada na pesquisa científica, especialmente na química orgânica, e na indústria.

O espectro de IV, que vai de 0,78 a 1 mm em comprimento de onda  $\lambda$  (12800 a  $10\text{ cm}^{-1}$  em número de onda), é dividido em infravermelho próximo (de 0,75 a  $3\text{ }\mu\text{m}$ ), infravermelho médio ( $3$  a  $30\text{ }\mu\text{m}$ ) e infravermelho distante ( $30$  a  $1000\text{ }\mu\text{m}$ ). O intervalo do espectro de IV coincide com os níveis específicos de energia vibracional dos átomos no interior das moléculas, entre  $2,5$  e  $25\text{ }\mu\text{m}$  ( $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ). As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial (ou estiramento) e deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano. Fatores como força de ligação, geometria da molécula e massa atômica influenciam nestas energias de vibração [55].

A espectroscopia IV consiste da incidência de um feixe radiação no infravermelho, que é medido depois de atravessar a amostra e comumente apresentado num diagrama do número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) em função da transmitância (em %). Ao receber a radiação eletromagnética com mesma energia de cada uma das vibrações, a molécula sofre uma variação no momento de dipolo, o que fica registrado no espectro de IV.

Para obtenção dos espectros de IV, os complexos de Ru (II) foram preparados em pastilhas de KBr<sup>34</sup>. Sobre eles foi incidida radiação IV de  $4000$ - $400\text{ cm}^{-1}$  em um espectrofotômetro Bruker, modelo Alpha Transmittance FT-IR e os dados foram coletados num aparelho Perkin-Elmer, modelo FT-IR-200.

### 2.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica que permite obter informações químicas e estruturais de diversos materiais (orgânico ou inorgânico) em poucos segundos. Ela é largamente empregada na caracterização e estudo dos materiais por diversas áreas, como física, química, etc [69].

---

<sup>34</sup> O KBr não absorve radiação no intervalo de  $0,25$ - $25\text{ }\mu\text{m}$ .

A técnica de espectroscopia Raman consiste em incidir um feixe de luz monocromática de determinada frequência na amostra (que não exige qualquer preparação prévia) e coletar os dados da luz espalhada após a interação com o material. A maior parte da luz incidida é espalhada elasticamente na mesma frequência da luz incidente e não fornece informações sobre o material (espalhamento Rayleigh). Porém, uma pequena parte da luz incidida é espalhada inelasticamente com pequenas mudanças de frequência devido à interação da luz com a matéria e oferece as características intrínsecas do material analisado, como uma impressão digital. As mudanças na frequência observadas correspondem à energia vibracional dos átomos (fônons) presentes na área de incidência da luz e não dependem da frequência de luz incidente. A partir delas é possível descobrir como os átomos estão ligados, sua geometria molecular e as como as espécies químicas presentes interagem entre si [70].

Para realização da espectroscopia Raman dos complexos de Ru (II), em temperatura ambiente, um filme foi depositado via “casting” sobre um substrato de papel alumínio (que não apresenta espectro Raman), previamente limpo com água e acetona, e analisado com geometria do retroespalhamento usando uma lente objetiva L 20x. Em seguida, um feixe de luz monocromática de 785 nm foi incidido com uma potência de 100 mW nas amostras de  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  e  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$  e 5mW nas amostras de  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ <sup>35</sup>. O tempo de integração foi de 10 s para todas as amostras. Nas medidas, foi utilizado um espectrômetro Ramam com faixa espectral de 180 a 2000/ $\text{cm}^{-1}$  e detector CCD TE-cooled da marca Agiltron, modelo PeakSeeKer PRO-785.

### **2.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica que determina propriedades de uma molécula a partir das propriedades magnéticas de certos núcleos atômicos que as compõe. A partir dela, pode-se ter informações detalhadas da estrutura, dinâmica, estado de reação e ambiente químico das moléculas. Esta técnica é muito utilizada na química orgânica e na bioquímica, principalmente.

---

<sup>35</sup> Os complexos  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  degradaram quando se aplicou uma potência maior que 5 mW.



A técnica de RMN consiste em colocar moléculas sob um campo magnético, que afeta os níveis energéticos nos átomos de spin diferente de zero. Estes absorvem radiação de baixa energia e são excitados. A frequência de ressonância, energia de absorção e a intensidade de radiação, que são proporcionais ao campo magnético aplicado, são então medidas. Para tanto, os espectrômetros são ajustados para certos núcleos,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  ou  $^{31}\text{P}$ , por exemplo, o que permite distinguir e contar átomos de um dado núcleo em partes distintas da molécula [55].

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) foram obtidos em um espectrômetro Bruker AC-200 a 300,13 MHz<sup>36</sup>. Os deslocamentos químicos foram reportados em ppm, utilizando o sinal do solvente DMSO- $d_6$  ou tetrametilsilano (TMS) como referência. Os dados foram citados da seguinte forma: deslocamento químico  $\delta$ , multiplicidade (singleto, dubleto, etc), constante de acoplamento  $J$  e integral de intensidade.

#### 2.2.4 Espectrometria de Massa de Alta Resolução (HRMS)

A espectrometria de massa de alta resolução (HRMS) é uma técnica utilizada para medir a massa e determinar a estrutura química, o que permite identificar compostos. Esta técnica é muito utilizada em diversos ramos da ciência como física, química, biologia, arqueologia, e em tecnologia, no controle de poluição e alimentos, por exemplo [71].

A técnica de HRMS, que permite sondar compostos orgânicos e inorgânicos, consiste em criar íons por um método conveniente, separá-los de acordo com a sua razão massa/carga ( $m/z$ ) e, por fim, detectá-los qualitativa e quantitativamente. Existem várias técnicas de ionização: ionização por elétrons, ionização química, bombardeamento por átomos rápidos, ionização por eletrospray, ionização química à pressão atmosférica e MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)<sup>37</sup>. Estas técnicas se diferem quanto à intensidade energética e, consequentemente, ao tipo de ionização. A técnica de ionização por eletrospray é largamente utilizada nas medidas de massa de compostos orgânicos suficientemente voláteis e termicamente estáveis.

As análises de HRMS dos complexos de Ru (II) foram feitas com o objetivo de determinar a massa dos mesmos. Para tanto, as amostras foram injetadas com o auxílio de uma seringa Hamilton 500  $\mu\text{L}$  modelo

---

<sup>36</sup> As medidas de RMN  $^1\text{H}$  foram realizadas no laboratório da USP-São Paulo.

<sup>37</sup> Foge ao escopo deste trabalho o detalhamento das técnicas. Elas estão muito bem descritas em [70].

1750 RN SYR num equipamento MicrOTOF QII Bruker, que dispõe de uma fonte de ionização por eletrospray.

### **2.2.5 Termogravimetria (TGA)**

A termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica, na qual se monitora a variação de massa (perda ou agregação) de uma amostra em função da variação da temperatura ou tempo em atmosfera controlada. Ela permite conhecer a faixa de temperatura em que a amostra é estável quimicamente e temperatura em que ela começa a se decompor. Tal informação é muito importante para compostos que serão submetidos a temperaturas variadas ou muito altas [72].

Para a análise da variação da massa em função da temperatura, a amostra é inserida num cadinho e levada ao forno num suporte ligado a uma balança. A temperatura varia em função do tempo, conforme programação prévia, enquanto a balança fornece os dados da massa em função do tempo.

A análise termogravimétrica foi realizada com aproximadamente 2 mg de amostra num cadinho de platina, com um fluxo de nitrogênio de 100 ml/min. Uma rampa de aquecimento de 10°C/min, num intervalo de temperatura de 30-900°C, foi utilizada. O equipamento utilizado é da marca Shimadzu, modelo TGA-50.

### **2.2.6 Espectroscopia UV-Vis**

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica utilizada para investigar e caracterizar as propriedades óticas dos materiais e determinar energias envolvidas em processos de transição eletrônica radioativas. Para tanto, ela utiliza luz na faixa do ultravioleta próximo e do visível (200-800 nm), em que a maioria dos semicondutores sofrem as transições.

A medida de absorção consiste em incidir luz na faixa do UV-Vis sobre a amostra semitransparente e registrar a intensidade da luz transmitida em função da energia ou do comprimento de onda. Na medida de emissão (fotoluminescência), o comprimento de onda de máxima absorção do composto é incidido e a fotoluminescência é medida num ângulo de 90° em relação à luz incidente. A incidência do comprimento de onda de máxima absorção garante a formação dos estados excitados e pode ser determinada na medida de absorção.

As medidas de absorção e emissão dos complexos de Ru (II) foram feitas em solução e em filme. Para as medidas de absorção, uma solução de 10<sup>-3</sup> mol/L em acetonitrila e filmes depositados via “casting”

sobre o quartzo foram preparados. Luz na faixa do UV-Vis foi incidida sobre as amostras e os espectros de absorção foram coletados num espectrofotômetro da marca Cary Bio, modelo 50. Nas medidas de emissão foi utilizada a mesma solução e filmes depositados via casting sobre o vidro foram preparados. Luz de comprimento de onda 450 nm (máximo comprimento de onda de absorção para todos os complexos) foi incidida sobre as amostras e os espectros foram registrados num espectrofotômetro Varian Cary Eclipse.

O espectro de absorção em solução foi utilizado para calcular o “band gap” óptico. Este foi determinado a partir do ponto de intersecção da linha base do espectro e a reta sobre a máxima inclinação da banda de menor energia, de acordo com a literatura [73].

A partir do espectro de emissão foi calculado o rendimento quântico ( $\Phi$ ). Este fator determina a intensidade de luminescência do material. Para o caso da fotoluminescência, ele pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. Ele é determinado com base nas áreas delineadas pela sua banda de emissão e a de um padrão conhecido, previamente obtido sob as mesmas condições de acordo com a equação:

$$\Phi_{\text{amostra}} = \Phi_{\text{padrão}} \times \frac{A_{\text{amostra}}}{A_{\text{padrão}}} \times \frac{\text{abs}_{\text{padrão}}}{\text{abs}_{\text{amostra}}} \times \left( \frac{\eta_{\text{padrão}}}{\eta_{\text{amostra}}} \right)^2 \quad (8)$$

Onde A é a área da integração dos espectros de emissão e  $\eta$  é o índice de refração do solvente. O Ru(Bpy)<sub>3</sub> cujo  $\Phi = 0,094$  foi utilizado como padrão [74].

## 2.2.7 Voltametria Cíclica (CV)

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada em muitas áreas da química principalmente no estudo de processos eletroquímicos. Na pesquisa de materiais orgânicos, ela é empregada para investigar o comportamento redox e estimar os níveis de HOMO e LUMO [75]. Em OLEDs, estes níveis de energia são importantes para determinar os diagramas de energia, que permitem entender e controlar as propriedades elétricas e óticas do dispositivo.

Nas medidas de CV são utilizadas células eletroquímicas compostas de três eletrodos e uma solução eletrolítica que contém o solvente, o analito (amostra que se quer analisar) e o eletrólito suporte. O eletrodo de trabalho é o eletrodo onde a reação de oxidação/redução do analito vai ocorrer. Portanto, ele é feito de um material inerte a reações redox, como o carbono vítreo, o ouro, a platina e o mercúrio. O eletrodo de referência é utilizado para manter o potencial constante na

célula eletroquímica. Os eletrodos de referência mais utilizados são o de hidrogênio (NHE - Normal Hydrogen Electrode), o de calomelano (SCE - Saturated Calomel Electrode) e o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O eletrodo auxiliar ou contraeletrodo é utilizado para complementar o circuito elétrico. Ele geralmente é de platina. Os solventes utilizados variam de acordo com a solubilidade do analito. Cada solvente tem uma janela ativa de potencial, entre o seu potencial de oxidação e redução, em que se pode operar sem comprometer as medidas. Deste modo, é importante que os processos redox do analito estejam no interior desta janela. O eletrólito é usado para melhorar a condutividade da solução eletrolítica. Os eletrólitos mais utilizados são o hexafluorofosfato e o tetrafluoroborado [26].

Para realizar a CV, uma diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o de referência, enquanto a corrente entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar é medida. O potencial do eletrodo de trabalho é variado linearmente no tempo (V/s), ao passo em que as reações de oxidação ou redução provocam variação no fluxo de corrente. A curva da corrente em função do potencial aplicado é conhecida como voltamograma. É necessário frisar que os voltamogramas são calibrados a partir do par redox para o ferroceno, que é utilizado como padrão, em relação ao eletrodo de referência.

Nos materiais orgânicos, as reações de oxidação e redução estão imbricadas ao HOMO e LUMO, respectivamente. Ou seja, a reação de oxidação, em que a molécula perde elétrons, acontece no HOMO, enquanto a reação de redução, em que a molécula ganha elétrons ocorre no LUMO. A oxidação da molécula acontece quando o valor do potencial (positivo) corresponder ao nível de HOMO. A redução ocorre para o valor do potencial (negativo) no qual a energia dos elétrons do eletrodo é maior que a energia dos elétrons no LUMO. Por vezes, é possível medir apenas o potencial de oxidação ou de redução. Caso ambos possam ser medidos no mesmo sistema, a diferença entre eles corresponde ao valor da energia do band gap. É preciso pontuar que a energia do band gap também pode ser calculada a partir das medidas de absorvância. Entretanto, ao comparar ambas, percebe-se que o valor do band gap calculado a partir da voltametria cíclica é ligeiramente maior. Isto se deve à barreira interfacial entre o analito e o eletrodo de trabalho [75].

A CV dos complexos de Ru (II) foi feita no intuito de estimar os níveis de HOMO e LUMO. Ela foi realizada a partir de uma solução de  $10^{-3}$  mol/L dos complexos e 0,1 mol/L de tetrabutilamônio hexafluorofosfato (TBAPF<sub>6</sub>) (eletrólito) em acetonitrila (cuja janela está

entre -2 e 2 V), sob atmosfera inerte (Ar) e em temperatura ambiente. Um eletrodo de carbono vítreo foi utilizado como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contraeletrodo e um eletrodo de  $\text{Ag}^+/\text{AgCl}$  como eletrodo de referência. O par redox ferroceno/ferrocênio ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) foi utilizado como padrão interno para a calibração dos potenciais [76]. O voltamograma para cada complexo foi obtidos em velocidade variada, de 50-200 V/s. O equipamento utilizado foi um potenciostato EG&G instruments VersaStat II, modelo 238.

Os níveis de HOMO e LUMO foram calculados a partir dos potenciais de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para o primeiro processo de oxidação ( $E_{\text{ox}}$ ) e redução ( $E_{\text{red}}$ ) em relação ao ferroceno, respectivamente. Segundo procedimento descrito na literatura, o valor da energia para o HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ) foi calculado a partir de  $E_{\text{HOMO}} = -(4,8 + E_{\text{ox}})$  e os da energia do LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ) por  $E_{\text{LUMO}} = -(4,8 + E_{\text{red}})$ , onde -4,8(eV) é potencial do par redox  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  em relação ao nível de vácuo [77]. A energia do band gap ( $E_g$ ) foi calculada a partir de  $E_g = -(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ .

## 2.3 Produção dos OLEDs

### 2.3.1 Preparação dos Substratos

A preparação dos substratos é o primeiro passo na produção dos dispositivos. Os substratos de vidro/ITO utilizados foram adquiridos comercialmente da Delta Technologies de resistência  $R_s = 4-8 \, \Omega$  e preparados através da decapagem do ITO e limpeza.

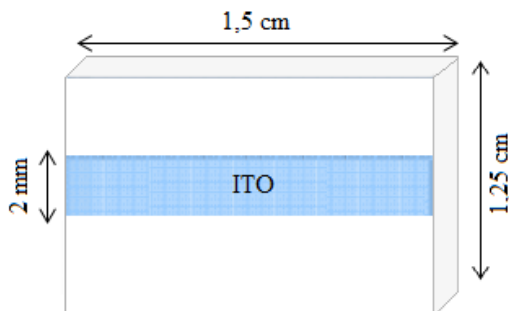
#### 2.3.1.1 Decapagem do ITO

O processo de decapagem do ITO consiste em delimitar a área do ITO sobre o vidro. Ele permite um maior controle sobre a região de emissão do dispositivo e evita curto circuito entre os eletrodos. Existem várias técnicas para uma decapagem controlada e precisa do ITO. Nesta dissertação, foi utilizada técnica de decapagem com fita adesiva.

A decapagem com fita adesiva consiste em proteger a superfície do ITO que se deseja preservar com fita adesiva (geralmente fita isolante) e submeter os substratos a um processo químico de corrosão que remove o ITO desprotegido pela fita [78]. Este método pode ser descrito pelas seguintes etapas:

1. Corta-se a lâmina de vidro recoberta com ITO no tamanho desejado com um cortador de vidro convencional de ponta de diamante.
2. Recobre-se com fita adesiva toda a superfície que contém o ITO. É importante que a adesão seja perfeita e sem bolhas de ar. Uma limpeza prévia pode ajudar na adesão.
3. Recorta-se a fita com o desenho desejado e se remove os pedaços de fita indesejados, deixando à mostra o ITO que se quer corroer. Para facilitar o corte é aconselhável que os desenhos sejam formas retas.
4. Cobre-se a superfície com uma pasta de zinco em pó e água e se espera secar.
5. Mergulham-se os substratos numa solução de 7:3 de ácido clorídrico em água. Ao entrar em contato com o ácido, o zinco reage, formando cloreto de zinco, que por sua vez reage com o ITO desprotegido formando sais de estanho e índio, os quais não são solúveis em água.
6. Removem-se as fitas e o processo de limpeza pode ser iniciado. As regiões protegidas pela fita permanecem sobre o vidro nos padrões (desenhos) previamente feitos.

Nesta dissertação, os substratos foram cortados com dimensões de 1,25×1,5 cm. O padrão obtido após a decapagem foi uma tira de 2 mm de largura que atravessa o substrato (figura 12).



**Figura 12:** Substrato de vidro com uma tira de ITO.

### 2.3.1.2 Limpeza

O processo de limpeza dos substratos é muito importante para a boa qualidade e bom funcionamento dos OLEDs. Impurezas podem

gerar defeitos na formação de filmes, alterar as propriedades do dispositivo ou impedir o seu funcionamento. O processo de limpeza dos substratos utilizado pode ser descrito nas seguintes etapas:

1. Lavam-se os substratos com água corrente e detergente convencional exaustivamente para eliminar poeira e gorduras.
2. Deixam-se os substratos imersos em água destilada no ultrassom por 10 min para remover traços de detergente.
3. Colocam-se os substratos mergulhados em acetona no ultrassom por 30 minutos para remover contaminantes orgânicos.
4. Lavam-se os substratos com água destilada para retirar os traços de acetona.
5. Deixam-se os substratos mergulhados em isopropanol no ultrassom por 20 minutos para eliminar traços de água.
6. Secam-se os substratos com um jato de nitrogênio.
7. Expõem-se os substratos à luz ultravioleta durante 15 min com fluxo de oxigênio. Este processo de limpeza é conhecido como tratamento UV-Ozônio.

Os substratos de vidro e quartzo utilizados em algumas medidas também foram submetidos a este processo de limpeza, com exceção da última etapa.

### **2.3.2 Deposição dos Filmes Finos**

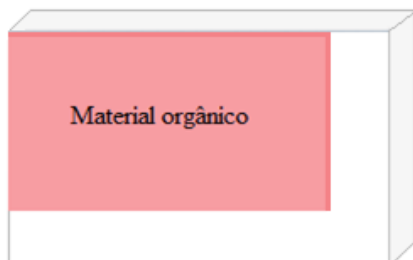
Após o processo de limpeza dos substratos, os filmes finos foram imediatamente depositados sobre os substratos de vidro/ITO. Nesta dissertação, os filmes orgânicos e os metais foram depositados via spin-coating e evaporação térmica, respectivamente.

#### **2.3.2.1 Spin-Coating**

A técnica de spin-coating é amplamente utilizada para deposição de filmes finos via solução. Ela é muito simples e permite que materiais orgânicos que não podem ser evaporados, especialmente polímeros possam ser depositados.

Nesta técnica, a solução contendo o material orgânico é depositada sobre o substrato previamente limpo e fixado ao spin-coating, que gira com velocidade angular constante e durante um tempo pré-determinado eliminando excessos da solução na superfície. O resultado é a formação do filme fino, razoavelmente homogêneo.

A técnica de spin-coating foi empregada para deposição dos filmes finos dos complexos de Ru (II) e do PVK . Para tanto, foi utilizado um spin-coating da marca Laurell, modelo *WS-650MZ-23NPPB*. O filme fino do material orgânico se formou sobre todo o substrato. Entretanto, as bordas foram removidas para conexão elétrica posterior (Figura 13).



**Figura 13:** Substrato com filme depositado por spin-coating. As bordas foram removidas para a conexão elétrica posterior.

### 2.3.2.2 Evaporação

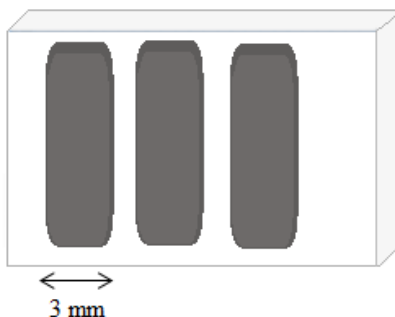
A evaporação térmica é uma técnica muito utilizada na formação de filmes de materiais orgânicos de molécula pequena e de eletrodos metálicos. Esta técnica é muito mais complexa que o spin-coating. Porém, os filmes finos processados via evaporação são de melhor qualidade que os processados em solução.

Nesta técnica, os compostos são acondicionados em um cadinho, que geralmente é cerâmico ou metálico, e são aquecidos sob alto vácuo. No interior da câmara a temperatura de aquecimento não precisa ser muito alta, já que a pressão é muito baixa pressão. Com o aumento da temperatura, o material evapora em direção ao substrato. Ao encontrar o substrato, em temperatura menor, as partículas do material se condensam, formando o filme.

A técnica de evaporação foi utilizada para deposição do alumínio, que serviu de eletrodo sobre os filmes finos orgânicos. Ele foi adquirido comercialmente da Sigma-Aldrich. Para a deposição foi utilizada uma evaporadora da marca Mbraun, acoplada a uma glove box.

No processo de evaporação foi utilizada uma máscara, que criou um padrão ao delimitar a área do metal (figura 14).

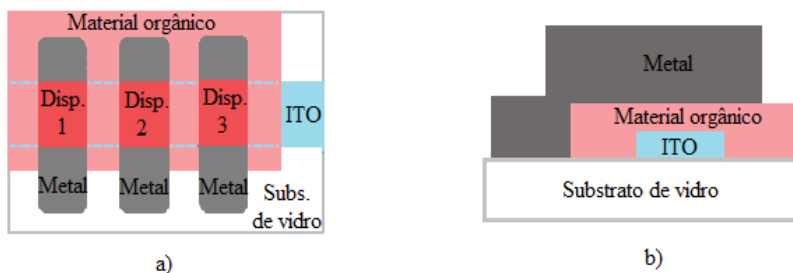




**Figura 14:** Padrão do metal criado com ajuda da máscara.

### 2.3.3 Fabricação dos Dispositivos a Partir dos Complexos de Ru (II)

Diferentes estruturas de dispositivos foram fabricadas a partir dos complexos de Ru (II) a fim de estabelecer um comparativo entre eles. Os padrões do ITO e dos eletrodos metálicos permitiram a construção de três dispositivos com 6 mm<sup>2</sup> de área que operam de modo independente em cada substrato. O substrato contendo os três dispositivos é ilustrado na figura 15.



**Figura 15:** **a)** Vista frontal do substrato com três dispositivos independentes (1, 2, 3) construídos a partir dos padrões de ITO e metal; **b)** Vista lateral do substrato.

As tiras de metal funcionam de maneira independente como eletrodo negativo, enquanto a tira de ITO que atravessa o substrato funciona como eletrodo positivo. Estes são conectados ao terminal elétrico negativo e positivo, respectivamente. Facilmente se pode perceber que todos os dispositivos compartilham do mesmo eletrodo

positivo. Portanto, para efetuar as medidas de cada dispositivo, basta mover o contato do eletrodo negativo. Isto facilita o processo de medida.

Em ambiente de laboratório foram preparadas seis diferentes estruturas de dispositivo sobre um substrato de vidro/ITO decapado e limpo (conforme tópico 2.3.1). Variaram-se o material utilizado, a espessura e o número de camadas. Foram fabricados dois grupos de dispositivos, um contendo uma camada de PVK e outro sem a camada de PVK. Os dispositivos com uma camada de PVK foram produzidos no intuito de estabelecer um paralelo entre os diferentes complexos numa mesma estrutura de dispositivo, enquanto os dispositivos sem a camada de PVK foram construídos com objetivo de comparar o comportamento dos complexos em diferentes estruturas.

Os complexos de Ru (II) foram depositados a partir de soluções de concentração 8mg/ml e 5 mg/ml em acetonitrila<sup>38</sup>, previamente preparadas e filtradas em filtro de 0,2  $\mu$ m. Ambas as soluções foram processadas via spin-coating, a primeira em 1500 RPM durante 60 s e a segunda em 1400 RPM durante 60 s, para a formação do filme fino. Este foi posteriormente submetido a um tratamento térmico em 60°C durante 10 min. O PVK foi depositado a partir de uma solução de 10 mg/ml em tricloroetano preparada de antemão e processado via spin-coating em 2000 RPM durante 30s para a formação do filme fino. Este foi submetido a um tratamento térmico em 90°C por 10 min. Via evaporação, o alumínio foi depositado a uma taxa de 2,5-3,5 Å/s, pressão de  $1 \times 10^{-5}$  mbar para a formação do filme fino. Antes da deposição da camada metálica, o filme da borda do substrato foi removido.

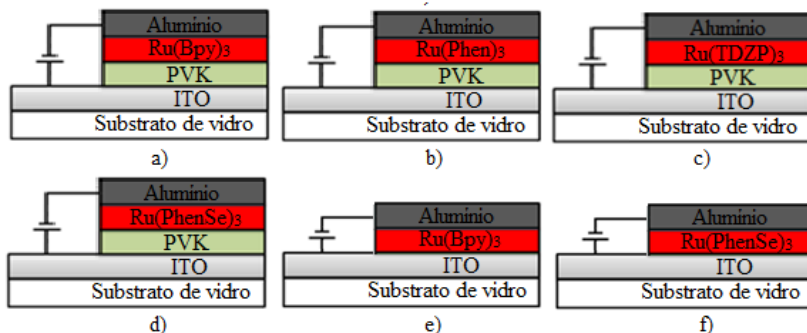
Os dispositivos de estrutura ITO/Complexo de Ru (II)/Al foram construídos a partir da solução de Ru(Bpy)<sub>3</sub> e Ru(PhenSe)<sub>3</sub> com 8 mg/ml de concentração<sup>39</sup>, enquanto os dispositivos de estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al e foram construídos a partir da solução de 5 mg/ml<sup>40</sup> dos mesmo composto. A figura 16 ilustra a estrutura dos seis diferentes dispositivos construídos.

---

<sup>38</sup> Os demais solventes não proporcionam formação de um filme uniforme.

<sup>39</sup> Esta é a máxima concentração obtida para o complexo Ru(PhenSe)<sub>3</sub>. Portanto, ela serviu de padrão, a fim de garantir a mesma espessura para todos os filmes de complexos de Ru (II) nos dispositivos sem PVK.

<sup>40</sup> Esta é a máxima concentração obtida para o complexo Ru(TDZP)<sub>3</sub>. Portanto, ela serviu de padrão, a fim de garantir a mesma espessura para todos os filmes de complexo de Ru (II) nos dispositivos com PVK.



**Figura 16:** a) Dispositivo de estrutura ITO/PVK/Ru(Bpy)<sub>3</sub>/Al; b) Dispositivo de estrutura ITO/PVK/Ru(Phen)<sub>3</sub>/Al; c) Dispositivo de estrutura ITO/PVK/Ru(TDZP)<sub>3</sub>/Al; d) Dispositivo de estrutura ITO/PVK/Ru(PhenSe)<sub>3</sub>/Al; e) Dispositivo de estrutura ITO/Ru(Bpy)<sub>3</sub>/Al; f) Dispositivo de estrutura ITO/Ru(PhenSe)<sub>3</sub>/Al.

## 2.4 Caracterização dos OLEDs

A caracterização dos OLEDs é essencial na investigação de suas propriedades. Ela permite o entendimento dos processos internos do dispositivo e estabelecer um paralelo entre eles. Nesta perspectiva, os OLEDs foram caracterizados a partir de uma série de técnicas disponíveis no Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) – MG.

### 2.4.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que permite mapear a superfície da amostra de interesse através da interação entre uma ponta de varredura e a superfície. O AFM utilizado possui um poder de alta resolução da ordem de dezenas de nm, o que permite investigar detalhes das amostras que não seriam acessíveis por outras técnicas de microscopia.

Existem três modos de operação no AFM: contato, não-contato e contato intermitente. No modo contato, a ponta faz um leve contato com amostra, enquanto no modo não contato ela não entra em contato com a amostra e no modo de contato intermitente a ponta toca suavemente a amostra (sem força de atrito). A escolha do modo de operação depende, principalmente, do tipo de superfície e das propriedades que se quer observar. No modo de contato, a varredura pode danificar a amostra,

enquanto no modo de não-contato há limitações na resolução da imagem. Por isso, superfícies macias geralmente são analisadas no modo contato intermitente, que não danifica a amostra e garante uma boa resolução.

As medidas de AFM nos filmes dos complexos de Ru (II) foram feitas no intuito de investigar as propriedades morfológicas da superfície e medir a espessura. É vital investigar tais características, já que elas afetam diretamente o funcionamento dos dispositivos. Dentre os valores de rugosidade que o AFM fornece, foi utilizada a rugosidade quadrática média (RMS), que é a medida da variação média em altura na imagem.

Com objetivo de comparar as propriedades morfológicas dos filmes de todos os complexos foi analisada a superfície dos filmes dos quatro complexos preparados a partir de uma solução de 5mg/ml dos complexos em acetonitrila, que foi filtrada em filtro de  $0,2\mu\text{m}$  e posteriormente depositada via spin-coating sobre um substrato de vidro, em rotação de 1400 rpm durante 60 s. Também foram obtidas as espessuras de todos os filmes apresentados na seção 2.3.3. Para tanto, uma parte dos filmes foi removida com uma agulha, o que criou um degrau entre o filme e o substrato. As medidas foram feitas no modo contato intermitente (modo tapping), com uma taxa de varredura de 1,0 Hz e  $512 \times 512$  linhas. O AFM utilizado foi um Easy Scan da Nanosurf.

## 2.4.2 Medidas Elétricas

Sob o ponto de vista elétrico, o OLEDs são tratados como diodos semicondutores orgânicos. O diodo é um dispositivo que permite a fácil passagem da corrente elétrica num sentido, enquanto dificulta no outro. Portanto, ele retifica a corrente<sup>41</sup>. No caso dos OLEDs, isto é consequência da injeção desbalanceada de portadores de carga por conta das barreiras de injeção: na polarização direta as barreiras de injeção para os portadores de carga são baixas e, por isso, a corrente é alta, enquanto na polarização inversa as barreiras são altas e, por isso, a corrente é baixa.

Uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização elétrica de dispositivos é a medida da corrente em função do potencial elétrico (I/V). Ela consiste em aplicar tensão nos eletrodos e medir a corrente. A curva obtida geralmente é apresentada como densidade de corrente em

---

<sup>41</sup> Neste caso, a corrente medida quando o potencial elétrico é aplicado no modo direto (positivo no ânodo e negativo no cátodo) é muito maior que quando aplicado no modo reverso (negativo no ânodo e positivo no cátodo).

função do potencial elétrico (J/V), de modo que o resultado não depende da área do dispositivo e permite comparações. A partir dela, podem-se obter informações sobre a retificação e inferir sobre processos de injeção e transporte de carga no dispositivo.

As medidas elétricas nos OLEDs fabricados foram realizadas com uma fonte de tensão da marca Keithley modelo 2400 e um software específico sob a plataforma LabView<sup>42</sup>.

### **2.4.3 Medidas Óticas**

O espectro de eletroluminescência dos dispositivos foi medido com um espectrofotômetro USB4000 UV-Vis com uma fibra óptica de 1000  $\mu\text{m}$  de diâmetro, operando na faixa de 200 à 850 nm. A fibra foi posicionada diretamente em frente ao dispositivo no interior de uma caixa que não permitia a entrada de luz externa, enquanto o dispositivo foi submetido à variação do potencial através de uma fonte de tensão da marca Keithley, modelo 2400.

### **2.4.4 Radiometria**

A potência radiante de uma fonte pode ser medida e processada de várias formas. Na radiometria a medida é feita sobre toda a radiação eletromagnética (ultravioleta, visível e infravermelho) em termo de potência absoluta, em Watt (W). Na fotometria, a medida é feita apenas sobre o espectro visível ao qual o olho humano é sensível (380-780nm) e a potência radiante em cada comprimento de onda é ponderada por uma eficácia luminosa que modela a sensibilidade do olho humano [55].

As medidas de potência radiante dos dispositivos fabricados foram feitas sobre toda a radiação eletromagnética e concomitantemente as elétricas a partir de um medidor de potência radiante Newport - Power Meter, modelo 1936-c. No interior de uma caixa que não permitia a entrada de luz externa, o detector foi colocado diretamente sobre o dispositivo. Portanto, a radiação que sai pelas laterais do dispositivo não foi captada.

---

<sup>42</sup> O software foi desenvolvido pelo prof. Dr. Welber Quirino do departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora.



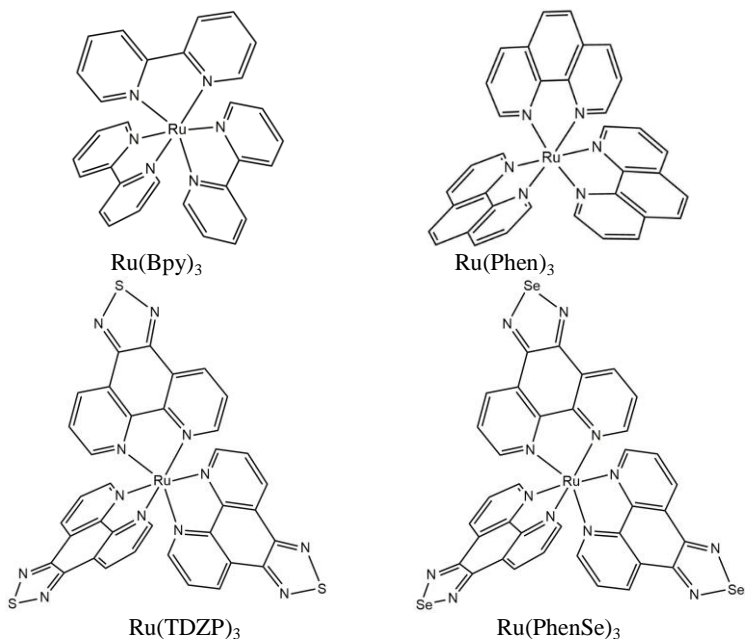
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo, de caráter propositivo-argumentativo, expõe os resultados e discussões referentes à caracterização dos complexos de Ru (II) estudados nesta dissertação e dos OLEDs construídos a partir deles. Ele também apresenta os dados provenientes de um breve estudo de mobilidade de portadores de carga e da investigação das propriedades de fotocorrente.

#### 3.1 Propriedades dos Complexos de Ru (II)

##### 3.1.1 Caracterização Estrutural

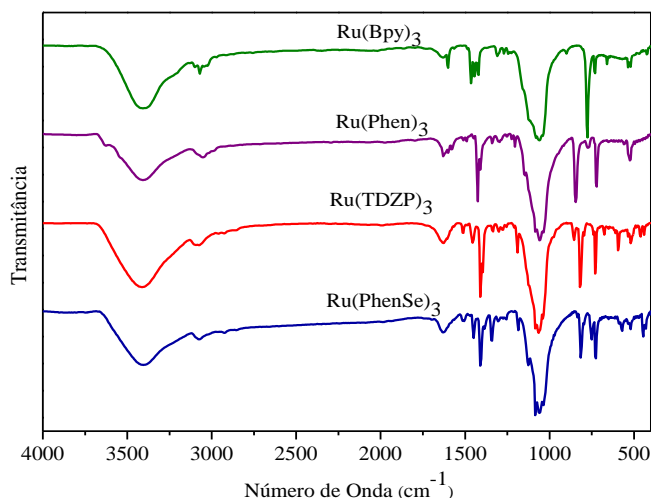
Os complexos de Ru (II) foram caracterizados a partir das técnicas de espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e espectrometria de massa de alta resolução (HRMS), conforme descrito nas seções 2.2.1 a 2.2.4. A imagem da estrutura química é apresentada na figura 17.



**Figura 17:** Estrutura química dos complexos de Ru (II).

Os ligantes orgânicos TDZP e PhenSe presentes na estrutura dos complexos  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ , respectivamente, são derivados do Phen, presente na estrutura do  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$ , conforme indicado no capítulo anterior. É fácil notar que a única diferença estrutural entre eles consiste nos átomos de S e Se ligados ao átomo de N.

De acordo com a literatura, complexos de Ru (II) apresentam geometria octaédrica [32, 33]. A espectroscopia de infravermelho (IV), feita em KBr, permite conhecer a energia vibracional das ligações moleculares. De maneira geral, no espectro dos complexos de Ru (II) apresentado na figura 18, as bandas da região entre  $3100$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  confirmam o estiramento C-H dos anéis aromáticos, enquanto as bandas da região entre  $1600$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  identificam os estiramentos C-C e C-N [79]. A banda larga com resolução vibracional de quatro máximos entre  $1200$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  indica a presença do contraíon  $\text{BF}_4$ , enquanto a sobressalente em  $3476\text{ cm}^{-1}$  revela a presença de  $\text{H}_2\text{O}$  (estiramento O-H) na pastilha de KBr [80].

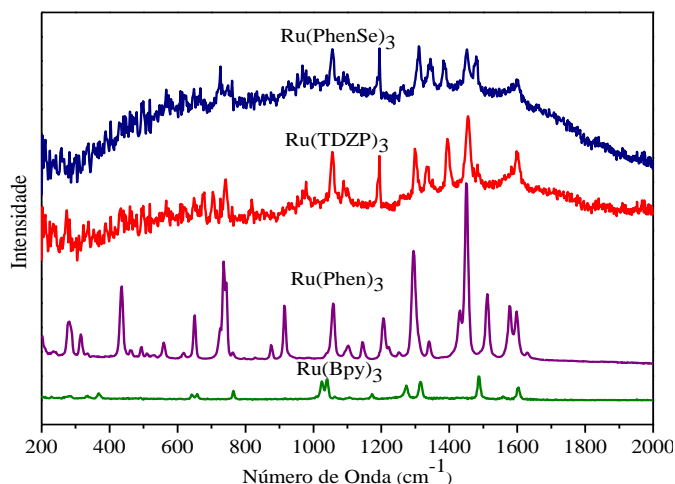


**Figura 18:** Espectro de infravermelho dos complexos de Ru (II) em KBr.

A espectroscopia Raman, feita sobre um substrato de alumínio, também identifica a energia vibracional das ligações. Na figura 19, o perfil espectral confirma estiramentos C-C e C-N nos picos entre  $900$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$  [81, 82]. O máximo em torno de  $765\text{ cm}^{-1}$  se refere ao estiramento simétrico do  $\text{BF}_4$  [83]. Lai et al associam picos em números



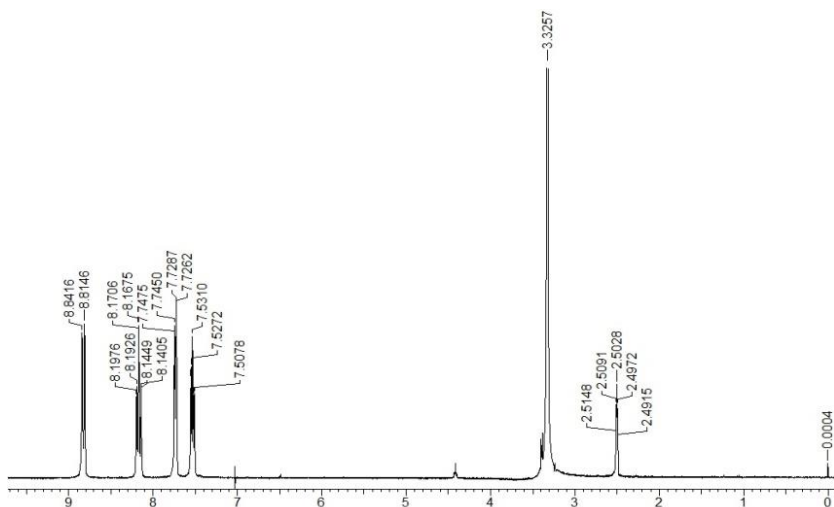
de onda mais baixos ( $337$  e  $372\text{ cm}^{-1}$ ) com o estiramento Ru-N no complexo  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  [84]. O aumento no ruído observados nos espectros dos compostos  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  se deve possivelmente à luminescência, que pode ter ocorrido devido a defeitos do filme e baixa cristalinidade. Assim como no espectro de IV, o espectro Raman do complexo  $\text{Ru}(\text{BPy})_3$  não apresenta alguns modos vibracionais, os quais certamente estão relacionados a estrutura molecular distinta deste complexo.



**Figura 19:** Espectro de Raman dos complexos de Ru (II) sobre um substrato de alumínio.

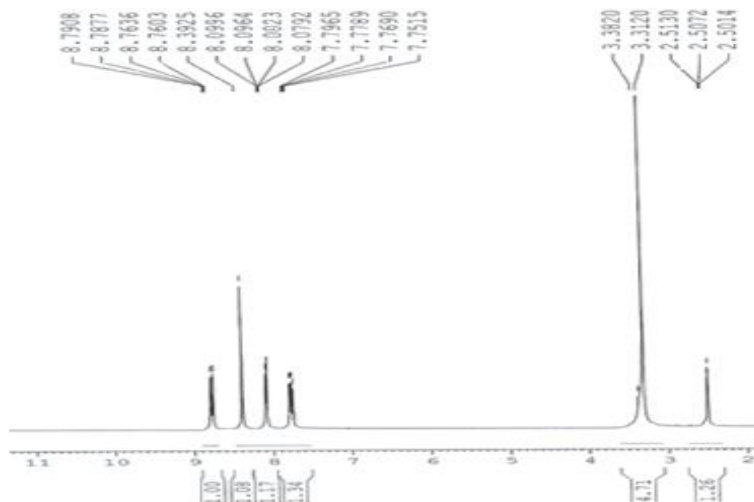
Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$ ) permitem conhecer o perfil dos hidrogênios nas moléculas. As curvas foram obtidas em DMSO- $d_6$  a  $300,13\text{ Hz}$ .

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  (figura 20) se pode observar o perfil dos hidrogênios no anel piridínico. Em  $8,83\text{ ppm}$  é possível observar um dubleto de constantes de acoplamento  $J = 8,1\text{ Hz}$  com integração de seis hidrogênios; em  $8,17\text{ ppm}$  um triplo dubleto com constantes de acoplamento  $J = 1,4\text{ Hz}$  e  $J = 7,5\text{ Hz}$  com integração de seis hidrogênios; em  $7,74\text{ ppm}$  um duplo dubleto com constantes de acoplamento  $J = 0,8\text{ Hz}$  e  $J = 5,6\text{ Hz}$  com integração de seis hidrogênios; em  $7,53\text{ ppm}$  um triplo dubleto com constantes de acoplamento  $J = 1,4\text{ Hz}$  e  $J = 7,5\text{ Hz}$  com integração de seis hidrogênios. Em  $3,3\text{ ppm}$ ,  $2,5\text{ ppm}$  e  $0\text{ ppm}$  é possível observar água presente no DMSO- $d_6$ , o DMSO- $d_6$  e o TMS, respectivamente.



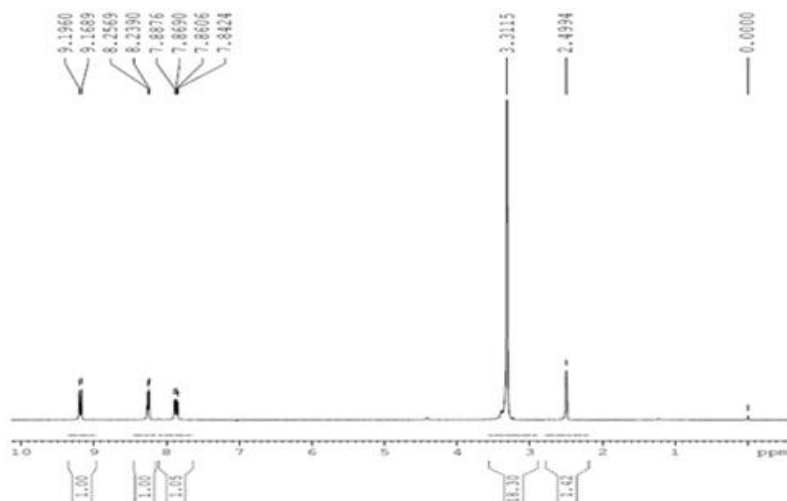
**Figura 20:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  em  $\text{DMSO-d}_6$  a 300,13 Hz.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$  (figura 21) se pode observar o perfil dos hidrogênios no anel fenantrolínico. Em 8,78 ppm é possível observar um duplo dubleto de constantes de acoplamento  $J = 1,0$  Hz e  $J = 8,2$  Hz com integração de seis hidrogênios; em 8,39 ppm um singleto com integração de seis hidrogênios; em 8,09 ppm um duplo dubleto com constantes de acoplamento  $J = 1,0$  Hz e  $J = 5,2$  Hz com integração de seis hidrogênios; em 7,77 ppm um duplo dubleto com constantes de acoplamento  $J = 5,2$  Hz e  $J = 8,2$  Hz com integração de seis hidrogênios. Em 3,3 ppm e 2,5 ppm é possível observar água presente no  $\text{DMSO-d}_6$  e o  $\text{DMSO-d}_6$ , respectivamente.



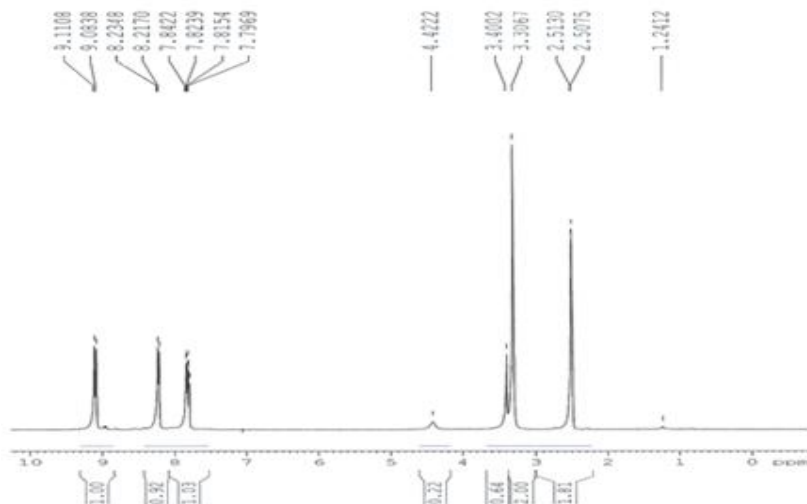
**Figura 21:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$  em  $\text{DMSO-d}_6$  a 300,13 Hz.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  (figura 22) se pode observar o perfil dos hidrogênios no anel fenantrolínico. Em 9,18 ppm é possível observar um dubleto de constante de acoplamento  $J = 8,1$  Hz com integração de seis hidrogênios; em 8,25 ppm um dubleto de constante de acoplamento  $J = 5,4$  Hz com integração de seis hidrogênios; em 7,86 ppm um duplo dubleto com constantes de acoplamento  $J = 5,4$  Hz e  $J = 8,1$  Hz com integração de seis hidrogênios. Em 3,3 ppm, 2,5 ppm e 0 ppm é possível observar água presente no  $\text{DMSO-d}_6$ , o  $\text{DMSO-d}_6$  e o TMS, respectivamente.



**Figura 22:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Ru}(\text{TPDZ})_3$  em  $\text{DMSO-d}_6$  a 300,13 Hz.

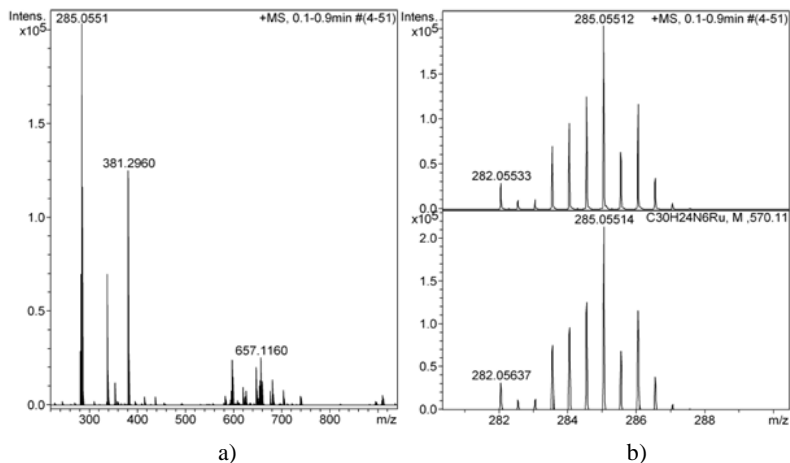
No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  (figura 23) se pode observar o perfil dos hidrogênios no anel fenantrolínico. Em 9,10 ppm é possível observar um dubleto de constante de acoplamento  $J = 8,1$  Hz com integração de seis hidrogênios; em 8,23 ppm um dubleto de constante de acoplamento  $J = 5,3$  Hz com integração de seis hidrogênios; em 7,83 ppm um duplo dubleto com constantes de acoplamento  $J = 5,3$  Hz e  $J = 8,1$  Hz com integração de seis hidrogênios. Em 3,3 ppm e 2,5 ppm é possível observar água presente no  $\text{DMSO-d}_6$  e o  $\text{DMSO-d}_6$ , respectivamente.



**Figura 23:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do composto  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  em  $\text{DMSO-d}_6$  a 300,13 Hz.

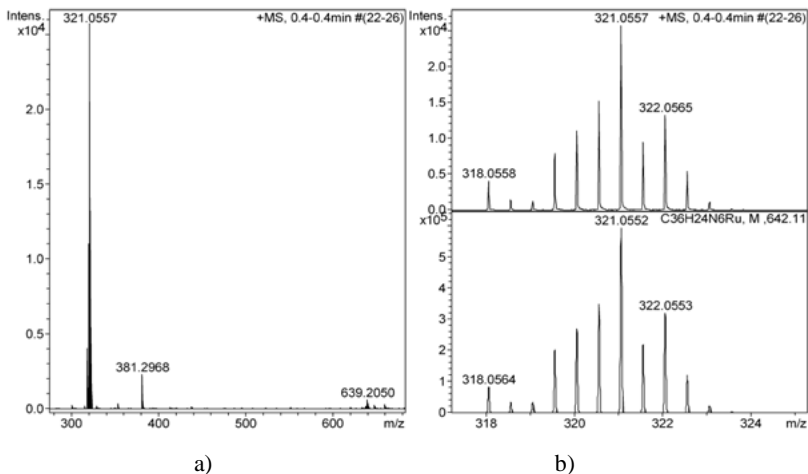
Os espectros e os dados de RMN  $^1\text{H}$  dos compostos  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  são muito parecidos. Isto se deve à similaridade dos seus ligantes orgânicos. As pequenas diferenças decorrem da presença dos átomos de S e Se.

Por fim, as características estruturais dos complexos foram analisadas através da espectroscopia de massa de alta resolução (HRMS) via elétron spray no modo positivo. A massa do complexo  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  calculada de  $[\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Ru}]^+$  foi de 285,05514 e a encontrada foi de 285,05512. Os espectros de HRMS são apresentados na figura 24.



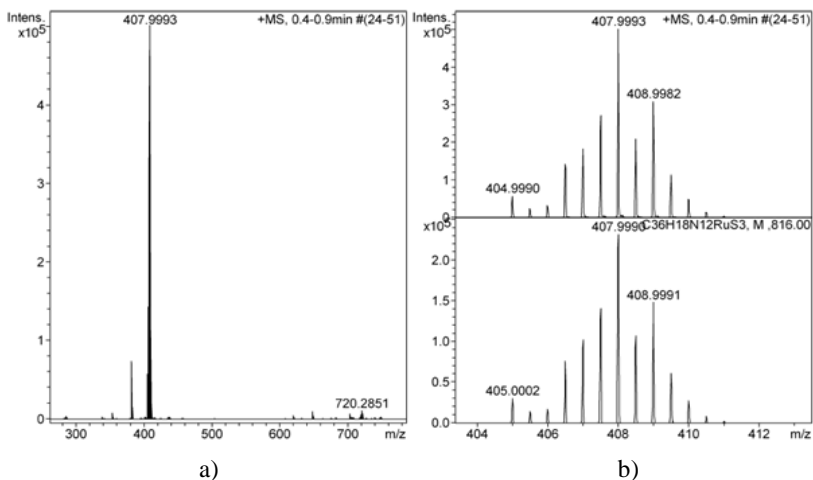
**Figura 24:** a) Espectro geral de massas de alta resolução do Ru(Bpy)<sub>3</sub>; b) Distribuição isotópica experimental do Ru(Bpy)<sub>3</sub> no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.

A massa do complexo Ru(Phen)<sub>3</sub> calculada de [C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>Ru]<sup>+</sup> foi de 321,0552 e a encontrada foi de 321,0557. Os espectros de HRMS são apresentados na figura 25.



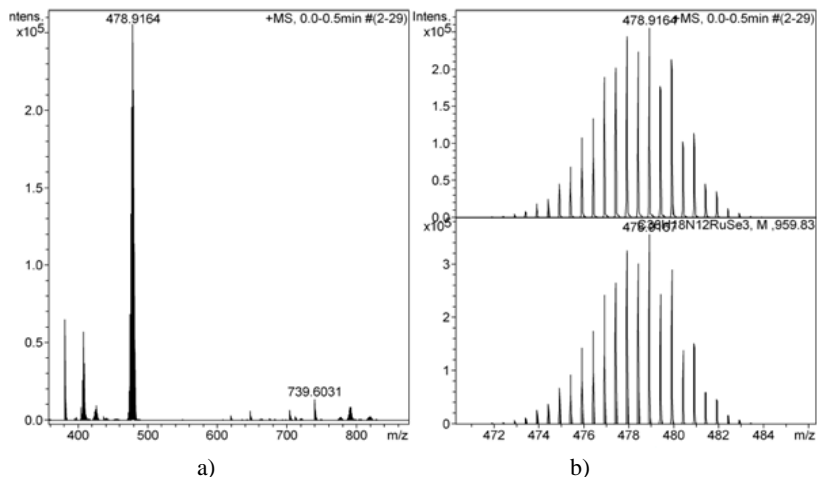
**Figura 25:** a) Espectro geral de massas de alta resolução do Ru(Phen)<sub>3</sub>; b) Distribuição isotópica experimental do Ru(Phen)<sub>3</sub> no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.

A massa do complexo  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  calculada de  $[\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{RuS}_3]^+$  foi de 407,9993 e a encontrada foi de 407,9990. Os espectros de HRMS são apresentados na figura 26.



**Figura 26:** **a)** Espectro geral de massas de alta resolução do  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$ ; **b)** Distribuição isotópica experimental do  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior.

A massa do complexo  $\text{Ru}(\text{PhenLse})_3$  calculada de  $[\text{C}_{36}\text{H}_{18}\text{N}_{12}\text{RuSe}_3]^+$  foi de 478,9167, e a encontrada foi de 478,9164. Os espectros de HRMS são apresentados na figura 27.

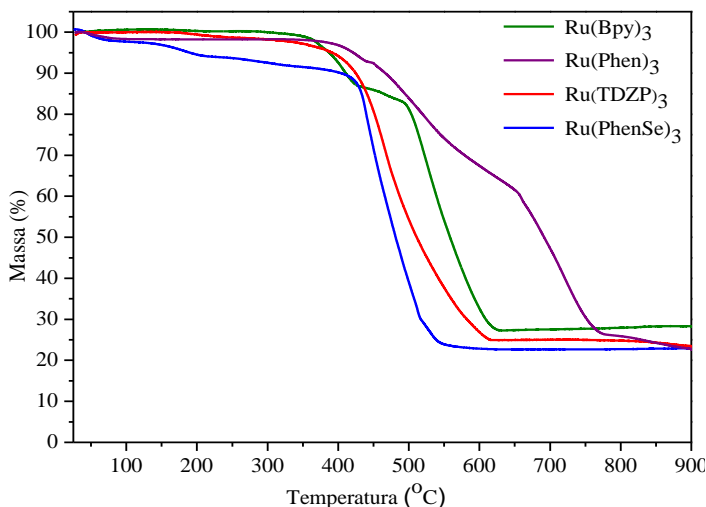


**Figura 27:** **a)** Espectro geral de massas de alta resolução do  $\text{Ru(PhenSe)}_3$ ; **b)** Distribuição isotópica experimental do  $\text{Ru(PhenSe)}_3$  no gráfico superior e distribuição isotópica calculada no gráfico inferior

### 3.1.2 Propriedades Térmicas

A estabilidade térmica dos complexos de Ru (II) foi determinada a partir da técnica de termogravimetria (TGA), conforme descreve a seção 2.2.5. Os resultados são apresentados no termograma abaixo (figura 28).



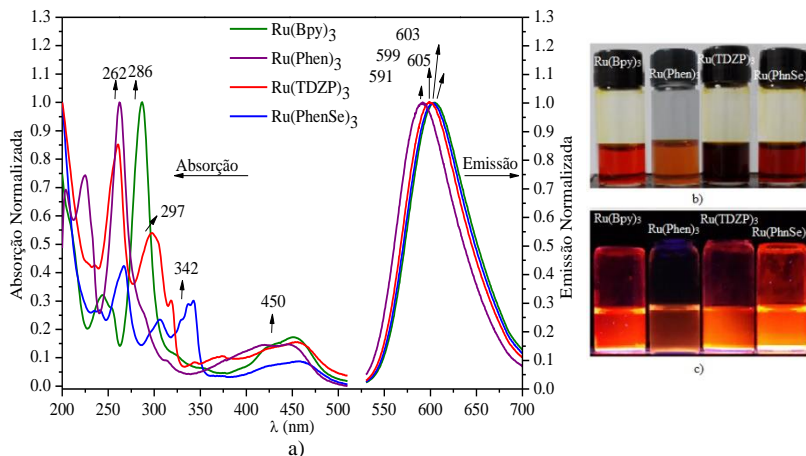


**Figura 28:** Termograma dos complexos do Ru (II).

A partir do termograma é possível inferir que todos os complexos são estáveis em temperatura ambiente, com temperatura de decomposição acima de 350 °C. Os complexos Ru(Phen)<sub>3</sub> e Ru(PhenSe)<sub>3</sub> apresentam uma pequena perda de massa (aproximadamente 1,5 %) durante o aquecimento até uma temperatura de aproximadamente 100°C, que se deve possivelmente à evaporação de resquícios de solvente. A acentuada perda de massa após a temperatura de 350 °C se deve provavelmente à degradação da matéria orgânica. Ao final do aquecimento (temperaturas acima de 800 °C) se pode perceber uma parcela de massa residual (entre 22 e 27%).

### 3.1.3 Propriedades Fotofísicas

As propriedades óticas e as energias envolvidas nos processos de transição eletrônica dos complexos de Ru (II) foram investigadas a partir da técnica de espectroscopia de UV-vis, conforme descrito na seção 2.2.6. As análises foram feitas em solução de acetonitrila e em filme. A figura 29 apresenta os espectros de absorção e emissão em solução.



**Figura 29:** a) Espectros de absorção (à esquerda) e emissão (fotoluminescência) (à direita) dos complexos de Ru (II) em solução; b) Imagem das soluções dos complexos em acetonitrila; c) Imagem da fotoluminescência das soluções dos complexos em acetonitrila.

Os espectros de absorção em solução evidenciam bandas intensas e bem definidas com picos em 244, 286 e 450 nm para o Ru(Bpy)<sub>3</sub>, 225, 262 e 447 nm para o Ru(Phen)<sub>3</sub>, 260, 297 e 454 nm para o Ru(TDZP)<sub>3</sub> e 267, 306, 342 e 450 nm para o Ru(PhenSe)<sub>3</sub>. A banda larga sobressalente em torno de 450 nm é comum a todos os complexos e envolve transições eletrônicas de menor energia. Esta banda, característica dos complexos de Ru (II), refere-se à transição  $d-\pi^*$  entre os orbitais moleculares do metal e do ligante orgânico (transição MLCT) [32]. As demais bandas diferem de um composto para o outro devido à natureza peculiar de cada ligante orgânico e da sua interação com o íon metálico, de modo que a determinação precisa das transições eletrônicas associadas a elas carece de maiores estudos. Entretanto, os valores 286, 262, 297 e 342 nm, referentes ao Ru(Bpy)<sub>3</sub>, Ru(Phen)<sub>3</sub>, Ru(TDZP)<sub>3</sub> e Ru(PhenSe)<sub>3</sub> decorrem provavelmente de uma transição  $\pi-\pi^*$  entre os orbitais moleculares do ligante orgânico (transição LC) [62].

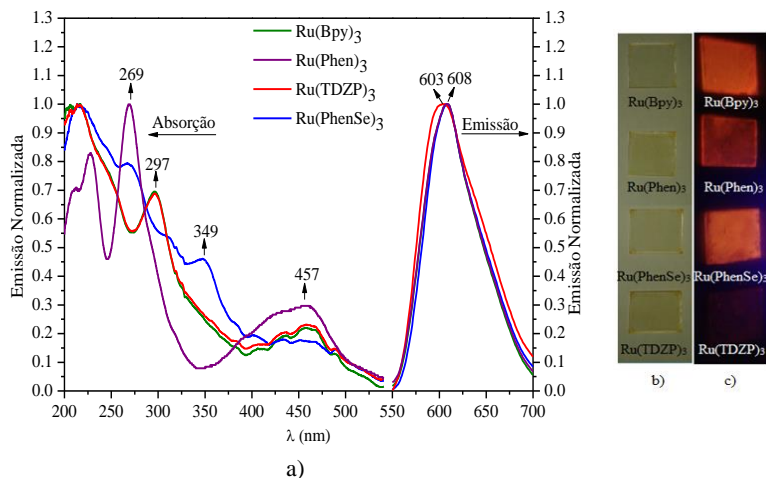
O espectro de absorção foi utilizado para o cálculo da energia do band gap ( $E_g$ ) ótico. O  $E_g$  ótico foi determinado a partir do comprimento de onda resultante da intersecção entre a reta tangente a borda das bandas de absorção de menor energia (com pico em torno 450 nm), as quais correspondem às transições de caráter MLCT, com a linha base dos espectos, de acordo com a literatura [74]. O valor de  $E_g$  ótico para comprimentos de onda de 495, 489, 498 e 502 nm referente ao

$\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  foi de 2,5 eV para todos os complexos.

Os espectros de emissão em solução, obtidos sob excitação de 450 nm, mostram uma única banda com aproximadamente 135 nm de largura e intensidade máxima em 605, 591, 599 e 603 nm para o  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ , respectivamente. A emissão com uma banda larga nesta região espectral, que corresponde ao vermelho-alaranjado como se pode perceber na figura 29c, é típica dos complexos de Ru (II) [33].

A partir dos espectros de emissão e da equação 8 foi calculado o rendimento quântico ( $\Phi$ ). O  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ , cujo  $\Phi$  é 0,0974 (9,74%) foi utilizado como padrão [74]. Foram encontrados valores de 0,0280 (2,80%), 0,0647 (6,47%) e referentes ao  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ , respectivamente. O valor de  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$  concorda com a literatura [85]. Como se pode facilmente notar, o  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  e  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$  apresentaram o maior e o menor valor de  $\Phi$ , respectivamente. O elevado valor de  $\Phi$  apresentado pelo  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  se comparado com os demais complexos que têm ligantes fenantrolínicos em sua estrutura ( $\text{Ru}(\text{Phen})_3$  e  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$ ) pode ser explicado pela natureza do ligante orgânico. Os ligantes TDZP e PhenSe são derivados do Phen e sua diferença consiste na presença de um átomo de S ( $Z = 16$ ) e Se ( $Z = 34$ ), respectivamente. Num estudo prévio realizado em paralelo a este trabalho apenas com os ligantes Phen, TDZP e PhenSe [79], mostrou-se que o PhenSe apresenta um SOC 1100 vezes maior que o Phen e quase 40 vezes maior que o TPDZ na transição  $S_1 \rightarrow T_1$ , bem como um SOC 350 vezes maior que o Phen e TDZP na transição  $T_1 \rightarrow S_0$ , o que possibilita o aparecimento da fosforescência. Portanto, o aparecimento de fosforescência está relacionado ao efeito de átomos pesados no SOC. Os resultados de  $\Phi$  para os complexos de ligantes fenantrolínicos sugerem que o aumento do número atômico do ligante orgânico favorece o aumento do SOC, que proporciona o ISC e a fosforescência nos complexos de MT.

A figura 30 ilustra os espectros de absorção e emissão em filme.



**Figura 30:** **a)** Espectros de absorção (à esquerda) e emissão (à direita) dos complexos de Ru (II) em filme; **b)** Imagem dos filmes dos complexos sobre um substrato de vidro; **c)** Imagem da fotoluminescência dos complexos em em filme sobre um substrato de vidro.

Os espectros de absorção em filme evidenciam bandas pouco definidas com picos em 215, 297 e 457 nm para o  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ , 227, 269 e 457 nm para o  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$ , 215, 297 e 457 nm para o  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e 214, 226, 349 e 457 para o  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ . Em relação ao espectro de absorção em solução, as bandas tiveram seus máximos de intensidade pouco deslocados e ficaram menos definidas, especialmente para comprimentos de onda menores.

Os espectros de emissão em filme, obtidos a partir da excitação de 450 nm, mostram uma única banda com aproximadamente 135 nm de largura e intensidade máxima em 603 nm para o  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e 608 para os demais complexos. As intensidades de emissão no vermelho-alaranjado, que podem ser observadas na figura 30c, são consonantes às observadas na emissão em solução. Em relação ao espectro de emissão em solução, as bandas sofreram pequenos deslocamentos no seu máximo (especialmente o  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ ), mas sem alterar o seu perfil.

Os deslocamentos espectrais observados nas medidas feitas em solução e em filme possivelmente decorrem da diferença de agregação entre as moléculas quando em solução ou em filme. A agregação de moléculas se relaciona com a distância e a orientação das transições de momento de dipolo entre os cromóforos que, dependendo da sua

orientação, provocam o deslocamento espectral das bandas para o azul, para o vermelho ou para ambos conforme observado [86].

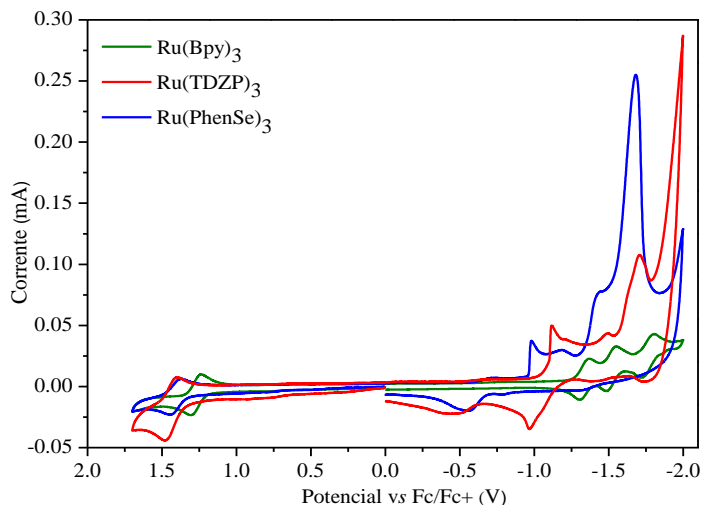
As propriedades fotofísicas dos complexos são dispostas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Propriedades fotofísicas dos complexos de Ru (II).

Complexo	$\lambda$ absorção (nm)		$\lambda$ emissão (nm)		$\Phi$	$E_g$ (eV)
	Solução	Filme	Solução	Filme		
Ru(Bpy) <sub>3</sub>	244	215	605	608	0,0940	2,5
	286	297				
	450	457				
Ru(Phen) <sub>3</sub>	225	227	591	608	0,0280	2,5
	262	269				
	447	457				
Ru(TDZP) <sub>3</sub>	260	215	599	603	0,0647	2,5
	297	297				
	454	457				
Ru(PheSe) <sub>3</sub>	267	214	603	608	0,0974	2,5
	306	226				
	342	349				
	450	457				

### 3.1.4 Propriedades Eletroquímicas

As propriedades eletroquímicas do Ru(Bpy)<sub>3</sub>, Ru(TDZP)<sub>3</sub> e Ru(PhenSe)<sub>3</sub> foram obtidas a partir da técnica de voltametria cíclica (CV), conforme descrito na seção 2.2.7. O Ru(Phen)<sub>3</sub> não apresentou resultados reprodutíveis e suas propriedades serão descritas conforme a literatura [76]. Os potenciais foram calibrados em relação ao par redox Fc/Fc<sup>+</sup> ( $E_{Fc/Fc^+} = 0.4$  V vs NHE) e os voltamogramas cíclicos foram obtido com velocidades variadas (50 a 200 mV/s). O voltamograma abaixo (figura 31) apresenta os resultados para uma velocidade de 100 mV/s e foi utilizado para o cálculo das propriedades eletroquímicas.



**Figura 31:** Voltamogramas dos complexos  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  em velocidade de 100mV/cm em relação ao par redox  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

No voltamograma é possível observar os processos de oxidação e redução dos complexos, que ocorrem no potencial positivo e negativo, respectivamente. O  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  oxida mais facilmente, enquanto o  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  reduz mais facilmente. O processo de oxidação é reversível para todos os complexos, enquanto o de redução é reversível apenas para o  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ , o que está de acordo com a literatura [87].

Os valores dos potenciais permitem calcular os potenciais de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para o primeiro processo de oxidação ( $E_{\text{ox}}$ ) e redução ( $E_{\text{red}}$ ). A partir deles foi estimado o valor da energia para o HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ) através da equação  $E_{\text{HOMO}} = -(4,8 + E_{\text{ox}})$ , a energia do LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ) através da equação  $E_{\text{LUMO}} = -(4,8 + E_{\text{red}})$  e a energia do band gap ( $E_g$ ) a partir da equação  $E_g = -(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$ <sup>43</sup>. Para o composto  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ ,  $E_{\text{ox}} = 1,28$  V (valor médio entre 1,24 e 1,31 V),  $E_{\text{red}} = -1,34$  V (valor médio entre -1,36 e -1,31 V),  $E_{\text{HOMO}} = -6,1$  eV,  $E_{\text{LUMO}} = -3,5$  eV e  $E_g = 2,6$  eV; para o composto  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$ ,  $E_{\text{ox}} = 1,44$  V (valor médio entre 1,40 e 1,48 V),  $E_{\text{red}} = -1,04$  V (valor médio entre -1,11 e -0,97 V),  $E_{\text{HOMO}} = -6,2$  eV,  $E_{\text{LUMO}} = -3,8$  eV e  $E_g = 2,4$  eV; para o composto  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ ,  $E_{\text{ox}} = 1,40$  V (valor médio entre 1,37 e 1,44 V),

<sup>43</sup> Vale reiterar que -4,8(eV) é potencial do par redox  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  em relação ao nível de vácuo [79].

$E_{\text{red}} = -0,98 \text{ V}$  ,  $E_{\text{HOMO}} = -6,2 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{LUMO}} = -3,8 \text{ eV}$  e  $E_g = 2,4 \text{ eV}$ . Os dados eletroquímicos dos complexos são dispostos na tabela 3.

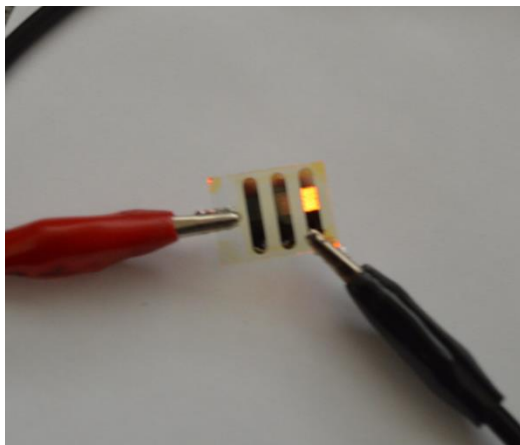
**Tabela 3:** Dados de voltametria cíclica para os complexos de Ru (II).

<b>Complexo</b>	<b><math>E_{\text{ox}}</math> (vs <math>F_c/F_c^+</math>)</b>	<b><math>E_{\text{red}}</math> (vs <math>F_c/F_c^+</math>)</b>	<b><math>E_{\text{HOMO}}</math> (eV)</b>	<b><math>E_{\text{LUMO}}</math> (eV)</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
Ru(Bpy) <sub>3</sub>	1,28	-1,34	-6,1	3,5	2,6
Ru(Phen) <sub>3</sub>	1,30	-1,38	-6,1	-3,4	2,7
Ru(TDZP) <sub>3</sub>	1,44	-1,04	-6,2	-3,8	2,4
Ru(PhenSe) <sub>3</sub>	1,40	-0,98	-6,2	-3,8	2,4

Os resultados para os valores de energia do HOMO e LUMO, que serão utilizados para construir os diagramas de energia dos dispositivos no momento posterior, bem como o valor do  $E_g$  dos complexos são bastante similares. Conforme aclarado no capítulo primeiro, os complexos de Ru (II) apresentam níveis de HOMO e LUMO para o íon de Ru ( $\text{HOMO}_d$  e  $\text{LUMO}_{d^*}$ ) e para o ligante orgânico ( $\text{HOMO}_\pi$  e  $\text{LUMO}_{\pi^*}$ ), de modo que os níveis de energia deste são mais baixos. Portanto, o valor de HOMO associado à oxidação se refere ao íon de Ru ( $\text{HOMO}_d$ ) e o valor de LUMO associado à redução se refere ao ligante orgânico ( $\text{LUMO}_{\pi^*}$ ). Por fim, vale pontuar que o band gap ( $E_g$ ) ótico é consonante ao eletroquímico, conforme esperado.

### 3.2 Propriedades dos OLEDs

Diversas estruturas de dispositivo foram construídas empregando os complexos de Ru (II) caracterizados na seção anterior. O conhecimento das propriedades dos OLEDs é de vital importância para compreender os seus mecanismos intrínsecos de funcionamento, bem como estabelecer um comparativo entre os dispositivos. A figura 32 ilustra um dos dispositivos construídos, de estrutura ITO/Ru(Bpy)<sub>3</sub>/Al.

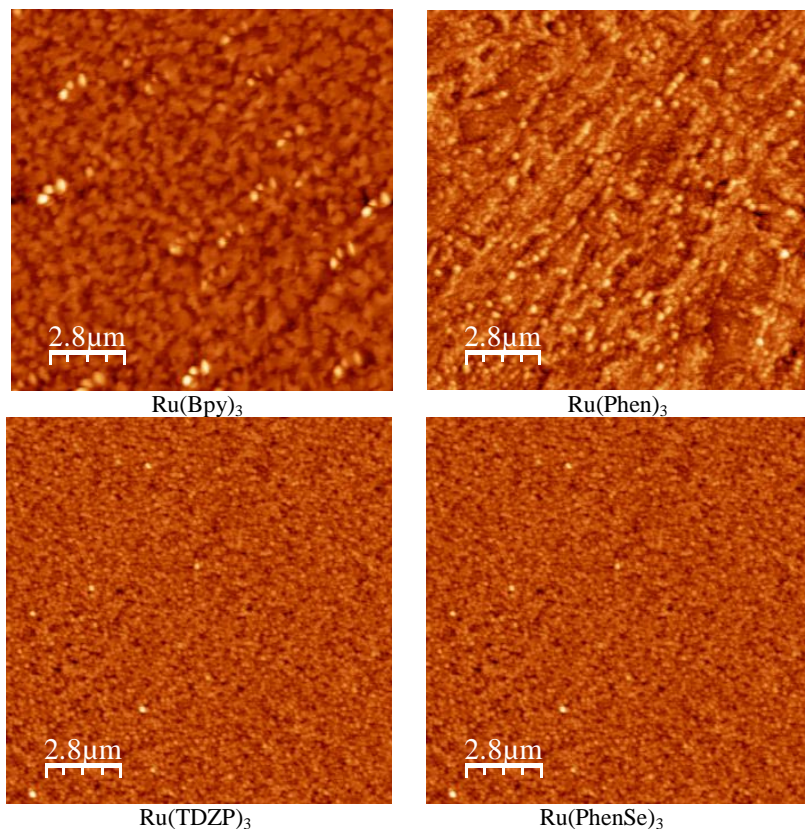


**Figura 32:** OLED de estrutura ITO/Ru(Bpy)<sub>3</sub>/Al em funcionamento.

### **3.2.1 Caracterização Morfológica**

As propriedades morfológicas dos filmes dos complexos de Ru (II) produzidos sobre um substrato de vidro a partir de soluções de 5 mg/ml em acetonitrila e processadas via spin-coating em 1400 RPM durante 60 s foram investigadas com um microscópio de força atômica (AFM), conforme a seção 2.4.1. A figura 33 mostra as imagens de AFM de  $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$  dos complexos analisados.





**Figura 33:** Imagens de AFM dos filmes dos complexos de Ru (II).

Os complexos de Ru (II) analisados apresentam uma morfologia similar. As superfícies são homogêneas e têm caráter granular. Isto decorre dos aglomerados de moléculas, que se formam facilmente devido à simetria molecular dos compostos. As rugosidades médias da superfície (RMS) foram determinadas e foram obtidos valores de 18, 9, 8 e 6 nm para o  $\text{Ru(Bpy)}_3$ ,  $\text{Ru(Phen)}_3$ ,  $\text{Ru(TDZP)}_3$  e  $\text{Ru(PhenSe)}_3$ , respectivamente. O  $\text{Ru(Bpy)}_3$  apresentou uma rugosidade considerada média, enquanto os demais apresentaram uma rugosidade baixa. Estes resultados indicam que tais filmes podem ser aplicados em dispositivos eletrônicos, que requerem filmes uniformes e de baixa rugosidade. A espessura dos filmes foi entre 20-25 nm para todos os complexos. Filmes com esta espessura, que pode ser considerada baixa, têm uma probabilidade maior de gerar curto circuito quando aplicados em

dispositivos, que requerem um filme mais espesso, de pelo menos 40 nm.

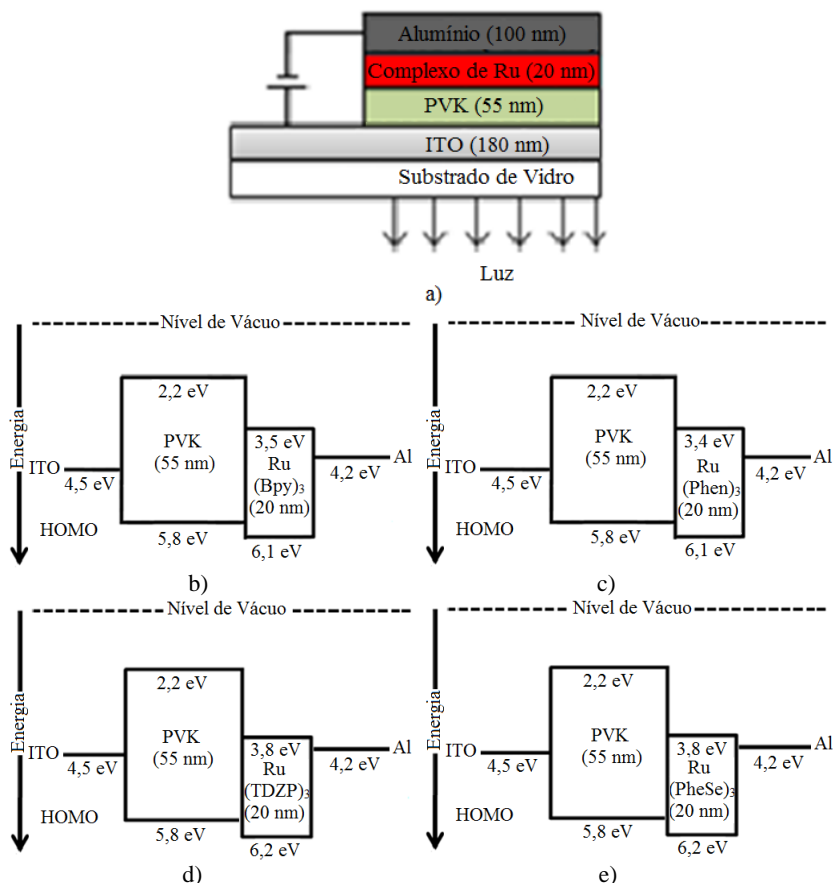
A espessura dos filmes de  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  preparados a partir de soluções de 8mg/ml e depositadas via spin coating em 1500 RPM por 60 s, bem como o filme de PVK processado em 2000 RPM por 30 s, também foi medida. A espessura dos filmes de  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  preparados a partir da solução de concentração 8 mg/ml foi de 25-30 nm. Ela é pouco maior que a dos filmes feitos a partir da solução de concentração de 5 mg/ml, mas ainda considerada baixa. A espessura do filme de PVK foi de 55 nm, ideal para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

Não foi possível obter filmes mais espessos dos complexos de Ru (II), mesmo que depositados em baixa rotação, devido à baixa solubilidade dos compostos. No intuito de se comparar os materiais na estrutura de dispositivo com PVK e sem PVK, optou-se por construir estruturas de dispositivo com mesma espessura. No caso dos dispositivos com PVK o  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  dissolveu 5 mg/ml, enquanto nos dispositivos sem PVK o  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  dissolveu apenas 8 mg/ml.

### **3.2.2 Dispositivos de Estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru(II)/Al**

Os dispositivos de estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al, construídos conforme seção 2.3.3, permitem analisar e comparar o comportamento dos complexos de Ru (II) estudados em suas propriedades elétricas, óticas e radiométricas, quando aplicados em OLEDs.

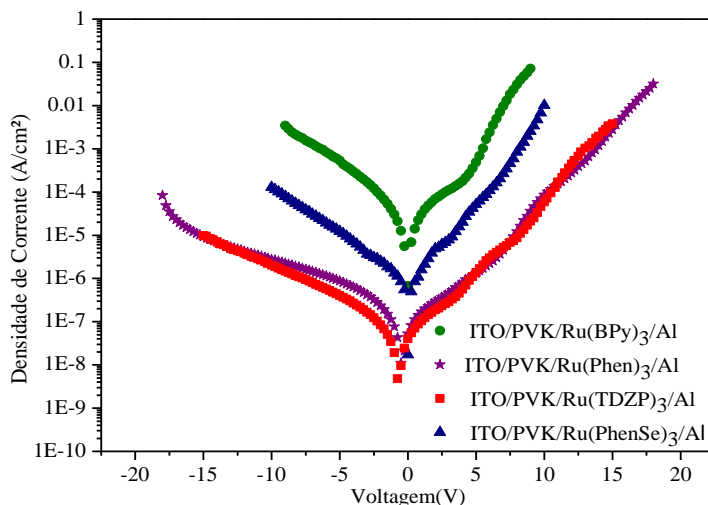
A figura 34 ilustra a estrutura de acordo com o composto e a espessura de cada camada e os diagramas de energia dos dispositivos. A espessura das camadas é a mesma para todos os dispositivos, variando-se apenas os compostos na EL. Os níveis de energia, especialmente do HOMO, são muito próximos para todos os dispositivos.



**Figura 34:** a) Dispositivos de estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al de acordo com o composto e a espessura de cada camada; Diagrama de energia dos dispositivos de b)  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ , c)  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$ , d)  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e e)  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ ;

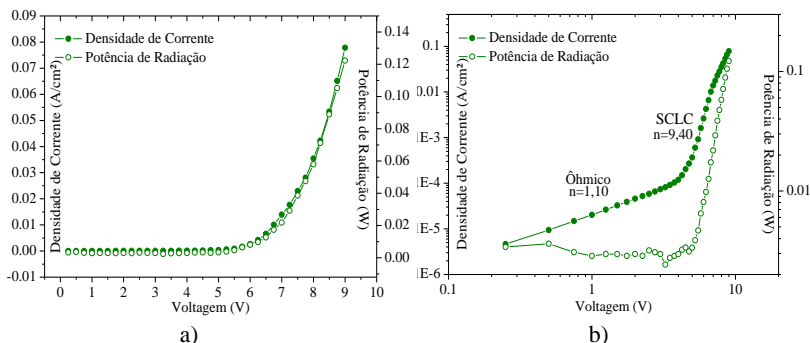
A figura 35 mostra as curvas de densidade de corrente para potenciais negativos e positivos. Nela se pode perceber retificação da corrente típica de diodos nos quatro dispositivos. A retificação, em que a densidade de corrente   maior no potencial direto que no reverso, está associada às barreiras de injeção que, neste caso, são ligeiramente menores no potencial direto. Vale enfatizar que a retificação da ordem de  $10^2$  obtida para todos os dispositivos é relativamente baixa se comparada a OLEDs tradicionais. De maneira geral, o dispositivo de

$\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  apresentou a maior densidade de corrente, enquanto os de  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$  e  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  apresentaram os menores valores para ambos os potenciais



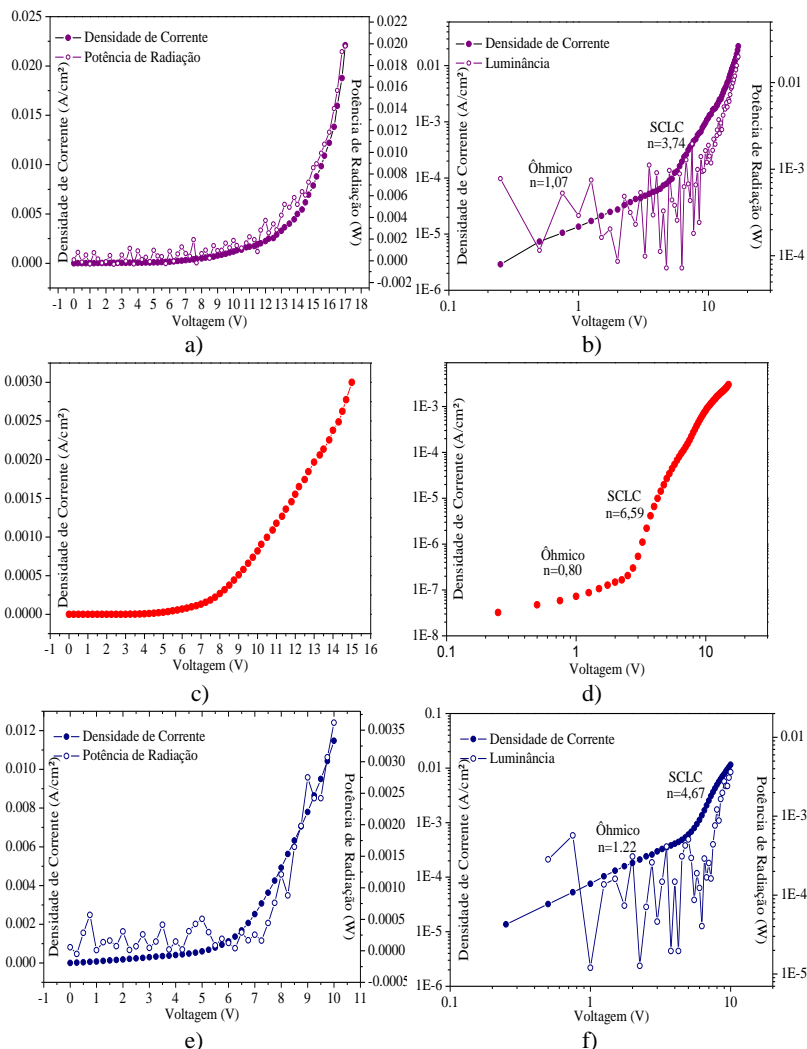
**Figura 35:** Densidade de corrente para potenciais negativos e positivos dos dispositivos de estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al.

A densidade de corrente e a potência de radiação para potenciais positivos do dispositivo de  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  são apresentadas na figura 36 em escala linear e logarítmica. Na figura 36b, para baixas tensões é possível identificar o regime ôhmico ( $n \cong 1,0$ ), que se refere possivelmente ao movimento de cargas intrínsecas do semiconductor. Com a injeção dos portadores de carga, pode-se perceber o regime SCLC – limitado por armadilhas ( $n \cong 9,4$ ) caracterizado por um aumento significativo na densidade de corrente. A injeção dos portadores de carga, que corresponde ao ponto de intersecção entre as retas traçadas sobre o regime ôhmico e SCLC – limitado por armadilhas, respectivamente, ocorre no potencial de aproximadamente  $4,3$  V. Entretanto, a potência de radiação só é medida a partir do potencial de  $5,2$  V, chamado de potencial de “turn-on” (quando o dispositivo acende).



**Figura 36:** Densidade de corrente e potência de radiação em função do potencial positivo em escala linear (a) e logarítmica (b) do dispositivo de estrutura ITO/PVK/Ru(Bpy)<sub>3</sub>/Al.

Na sequência (figura 37) são apresentadas as curvas da densidade de corrente e de potência de radiação para potenciais positivos dos demais dispositivos em escala linear e logarítmica. A tabela 4 relaciona os valores obtidos. Em todos os casos é possível observar claramente os regimes ôhmicos e SCLC – limitado por armadilhas e os potenciais de “turn-on”, com exceção do Ru(TDZP)<sub>3</sub>, cuja potência de radiação foi tão baixa que não pôde ser medida.



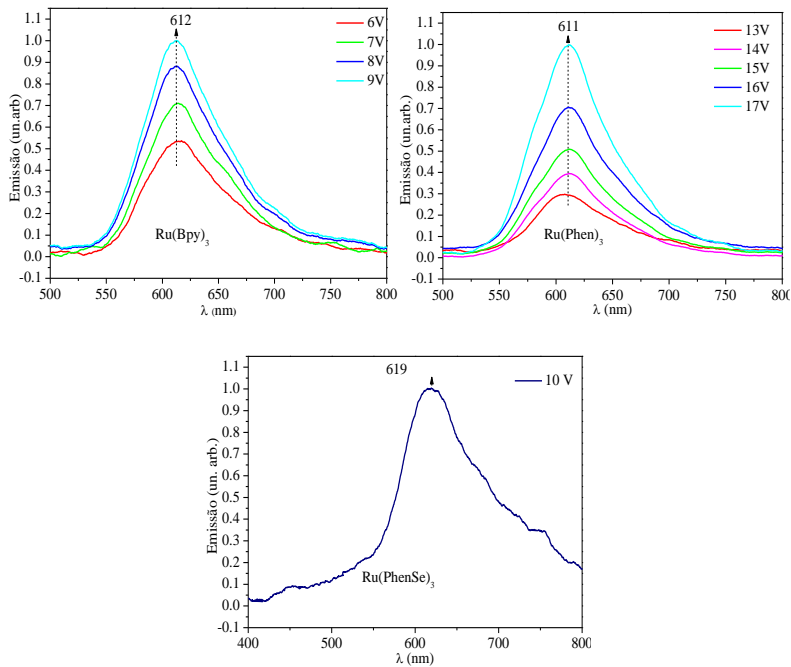
**Figura 37:** Densidade de corrente e potência de radiação em função do potencial positivo em escala linear e logarítmica, respectivamente, do dispositivo de estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al contendo de  $\text{Ru(Phen)}_3$  (a e b)),  $\text{Ru(TDZP)}_3$  (c e d)) e  $\text{Ru(PhenSe)}_3$  (e e f)).

Uma comparação entre os dispositivos permite observar que o dispositivo de  $\text{Ru(TDZP)}_3$  apresentou o menor potencial de injeção, enquanto o de  $\text{Ru(Bpy)}_3$  o menor potencial “turn-on”. Em se tratando de potência de radiação, o dispositivo de  $\text{Ru(Bpy)}_3$  apresentou o melhor

desempenho. Inicialmente, era esperado que o dispositivo de  $\text{Ru(PhenSe)}_3$  apresentasse um desempenho semelhante ou pouco superior ao de  $\text{Ru(Bbp)}_3$ , já que a sua rugosidade de superfície é pouco menor, seu rendimento quântico ( $\Phi$ ) é um pouco maior e a espessura das camadas e as barreiras de energia são praticamente iguais. Nesta perspectiva, também era esperado que o dispositivo de  $\text{Ru(TDZP)}_3$  tivesse um desempenho superior ao de  $\text{Ru(Phen)}_3$  e inferior ao de  $\text{Ru(PhenSe)}_3$ . Entretanto, isso não foi observado. O desempenho do dispositivo de  $\text{Ru(PhenSe)}_3$  foi inferior inclusive ao de  $\text{Ru(Phen)}_3$ , juntamente com o de  $\text{Ru(TDZP)}_3$ , cuja baixíssima potência de radiação nem ao menos foi detectada pelo medidor. Ora, os dispositivos fabricados nesta seção apresentam barreiras de energia, espessura e rugosidade de superfície semelhante. Portanto, estas variáveis não são suficientes para explicar as diferenças observadas entre eles. As diferenças entre os dispositivos de  $\text{Ru(Bpy)}_3$  e  $\text{Ru(Phen)}_3$  podem ser associadas grande diferença de  $\Phi$ . Por outro lado, este argumento não é suficiente para explicar o baixo desempenho dos dispositivos de  $\text{Ru(PhenSe)}_3$  e  $\text{Ru(TDZP)}_3$ . Uma justificativa plausível é que a mobilidade dos portadores de carga destes compostos seja baixa, por conta da presença dos calcogênios nos ligantes. Esta hipótese foi investigada e recebeu suporte através de estudos teóricos de mobilidade aplicados nas curvas experimentais, que serão apresentados nas seções seguintes.

As diferenças entre o potencial de injeção dos portadores de carga e o potencial “turn-on”, evidente em todos os dispositivos, é comumente observada em OLEDs pelo fato que após ocorrer a injeção de portadores de carga é necessário a formação de éxcitons suficientes para serem detectados pelos equipamentos de medida.

A figura 38 mostra os espectros de eletroluminescência normalizados para os dispositivos em diferentes voltagens. Uma larga banda de aproximadamente 140 nm de largura é observada para todos os dispositivos. Os máximos das bandas em 612, 611 e 619 nm dos dispositivos de  $\text{Ru(Bpy)}_3$ ,  $\text{Ru(Phen)}_3$  e  $\text{Ru(PhenSe)}_3$ , respectivamente, permanecem constantes à medida que a tensão varia. Este perfil de eletroluminescência, que é consonante à fotoluminescência, é típico de complexos de Ru (II) e está associado às transições eletrônicas de caráter MLCT.



**Figura 38:** Espectros de eletroluminescência dos dispositivos ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al contendo de Ru(Phen)<sub>3</sub>, Ru(TDZP)<sub>3</sub> e Ru(PhenSe)<sub>3</sub>.

A tabela 4 resume todas as propriedades ópticas, elétricas e radiométricas dos dispositivos apresentados nesta seção.

**Tabela 4:** Propriedades ópticas, elétricas e radiométricas dos dispositivos de estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al.

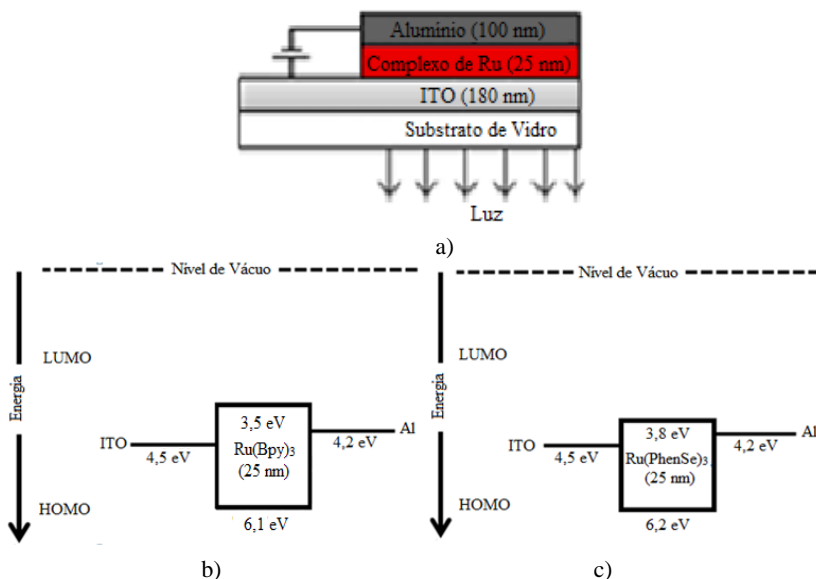
Composto presente na EL do dispositivo	Potencia injeção de portadores de carga (V)	Potencial “Turn- on” (V)	Eletroluminescência (nm)
Ru(Bpy) <sub>3</sub>	4,3	5,2	612
Ru(Phen) <sub>3</sub>	4,9	7,5	611
Ru(TDZP) <sub>3</sub>	2,9	-	-
Ru(PhenSe) <sub>3</sub>	5,3	7,3	619



### 3.2.3 Dispositivos de Estrutura ITO/ Complexo de Ru (II)/Al

Os complexos de  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  foram empregados como camada ativa em dispositivos de estrutura ITO/Complexo de Ru (II)/Al, construídos conforme seção 2.3.3, no intuito de analisar e comparar as propriedades elétricas, óticas e radiométricas. Dispositivos com esta estrutura comumente apresentaram problemas, especialmente de curto circuito devido às características morfológicas e a baixa espessura do filme. Isto impossibilitou a construção de dispositivos empregando o  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$  e  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  que funcionassem de maneira satisfatória.

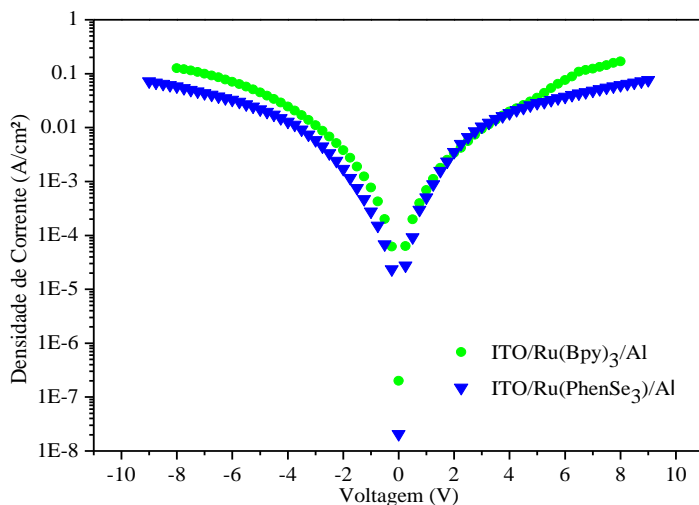
A figura 39 ilustra a estrutura de acordo com o composto e a espessura de cada camada e os diagramas de energia dos dispositivos. A espessura das camadas é a mesma para todos os dispositivos, variando-se apenas os compostos na EL.



**Figura 39:** a) Dispositivos de estrutura ITO/Complexo de Ru (II)/Al de acordo com o composto e a espessura de cada camada; Diagrama de energia do dispositivo de b)  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  e c)  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ .

A figura 40 mostra as curvas de densidade de corrente para potenciais negativos e positivos. Nela se pode perceber que em ambos os dispositivos praticamente não houve retificação da corrente. Isto

pode ser entendido em termos das bandas de energia da figura 39, a qual mostra que as funções trabalho do ITO e Al são muito próximas. Isto torna o dispositivo bem simétrico, de modo que a barreira de energia para a injeção de buracos e elétrons é muito similar no potencial direto ou reverso. De maneira geral, o dispositivo de estrutura ITO/Ru(Bpy)<sub>3</sub>/Al apresentou a maior densidade de corrente em ambos os potenciais.

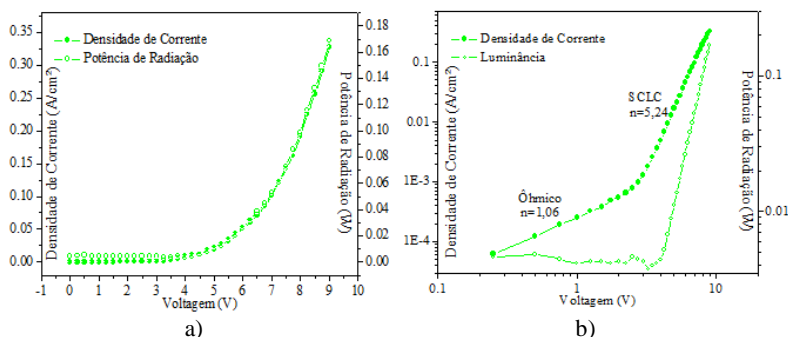


**Figura 40:** Densidade de corrente para potenciais negativos e positivos dos dispositivos de estrutura ITO/ Complexo de Ru (II)/Al.

A ausência de retificação da corrente pode sugerir que o dispositivo esteja se comportando como uma célula eletroquímica (LEC). As LECs apresentam um mecanismo de funcionamento peculiar cujo âmago é o processo redox. Portanto, compostos carregados cercados por contraíons, tais como os estudados neste trabalho, são candidatos adequados para estes dispositivos [32]. A ausência de retificação em LECs está associada à injeção iônica e emissão de luz nos dois sentidos da tensão. As LECs apresentam ainda outras particularidades como a operação em baixas tensões, uma tensão de condução independente da espessura da EL (na maioria das vezes), um retardo de tempo entre a aplicação da tensão e a emissão de luz (de 2 a 120 segundos) e a rápida degradação do cátodo [33]. Nos dispositivos desta seção não foram observados a emissão de luz no sentido inverso da tensão, retardo de tempo entre a aplicação do potencial e a

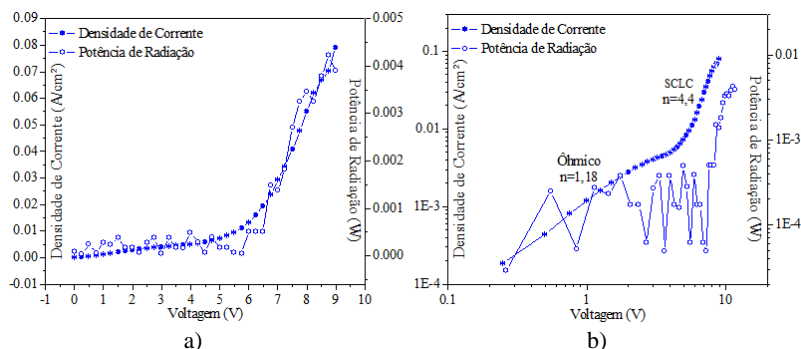
emissão de luz ou a rápida degradação do cátodo. Além do mais, tal como será apresentado em seguida, as curvas J/V evidenciam injeção eletrônica (portadores de carga). Deste modo, os dispositivos foram tratados como OLEDs, onde o contraíon  $\text{BF}_4$  possivelmente aumentou o armadilhamento dos portadores de carga.

A densidade de corrente e a potência de radiação para potenciais positivos do dispositivo  $\text{ITO}/\text{Ru}(\text{Bpy})_3/\text{Al}$  são apresentadas na figura 41 em escala linear e logarítmica. Na figura 41b é possível identificar claramente o regime ôhmico ( $n \cong 1,0$ ) e SCLC ( $n \cong 5,2$ ) no perfil da curva. A injeção dos portadores de carga ocorre no potencial de 2,9 V, enquanto a potência de radiação é medida a partir 3,8 V.



**Figura 41:** Densidade de corrente e potência de radiação em função do potencial positivo em escala linear (a) e logarítmica (b) do dispositivo de  $\text{ITO}/\text{Ru}(\text{Bpy})_3/\text{Al}$ .

A figura 42 ilustra a densidade de corrente e a potência de radiação para potenciais positivos do dispositivo de estrutura  $\text{ITO}/\text{Ru}(\text{PhenSe})_3/\text{Al}$  em escala linear e logarítmica. Na figura 42b é possível identificar facilmente o regime ôhmico ( $n \cong 1,2$ ) e SCLC ( $n \cong 4,4$ ) no perfil da curva. A injeção dos portadores de carga ocorre no potencial de 4,8 V enquanto o potencial de “turn-on” é de 6,5 V.

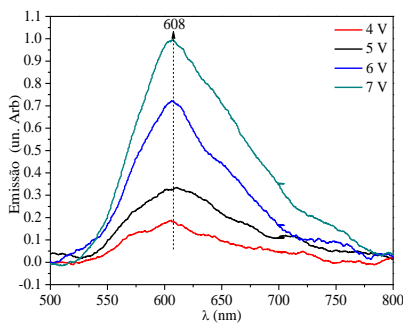


**Figura 42:** Densidade de corrente e potência de radiação em função do potencial positivo em escala linear (a) e logarítmica (b) do dispositivo de ITO/Ru(PhenSe)<sub>3</sub>/Al.

Um paralelo entre os resultados extraídos das figuras 41 e 42 permite inferir que o disposto de Ru(Bpy)<sub>3</sub> apresentou o menor potencial de injeção dos portadores de carga e de “turn-on” e os maiores valores de potência de radiação. Isto decorre possivelmente da baixa mobilidade dos portadores de carga do Ru(PhenSe)<sub>3</sub>, tal como indicado na seção anterior para o resultado análogo em dispositivos contendo uma camada de PVK.

A comparação dos resultados desta seção aos apresentados na seção anterior (figura 35 a 38) referentes aos dispositivos que contém mesma EL e uma camada de PVK permite depreender que sem o PVK eles apresentam menores valores de injeção de portadores de carga e de “turn-on”, bem como valores maiores de densidade de corrente e potência de radiação. As maiores magnitudes de densidade de corrente e potência de radiação obtidas nos dispositivos sem PVK acenam para uma maior eficiência e estão associados a uma injeção equilibrada e mobilidade mais eficiente dos portadores de carga. A retirada da camada de PVK entre o ITO e a EL diminuiu bastante a espessura do dispositivo, o que provocou um aumento do campo elétrico (inversamente proporcional à espessura) que atua nos portadores de carga e consequente aumento da mobilidade. Conforme pontuado no capítulo primeiro, os complexos de Ru (II) apresentam uma mobilidade de buracos maior que de elétrons. Portanto, a retirada da camada de PVK (HTL) aumentou a barreira para a injeção de buracos, o que possivelmente proporcionou uma injeção de portadores de cargas mais balanceada na EL e impediu que a recombinação ocorresse muito próximo ao eletrodo de Al, evitando a aniquilação da emissão.

A figura 43 mostra os espectros de eletroluminescência normalizados para o dispositivo que contém  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  em diferentes voltagens. Observa-se uma banda larga de aproximadamente 140 nm de largura com máximo em 608. Conforme pontuado na seção anterior, este perfil de eletroluminescência, que é consonante à fotoluminescência, é típico de complexos de Ru (II) e está associado às transições eletrônicas de caráter MLCT. A eletroluminescência do dispositivo que contém  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  não foi medida, conforme indicado.



**Figura 43:** Espectro de eletroluminescência do dispositivo de estrutura ITO/ $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ /Al.

A tabela 5 resume todas as propriedades ópticas, elétricas e radiométricas dos dispositivos apresentados nesta seção.

**Tabela 5:** Propriedades ópticas, elétricas e radiométricas dos dispositivos de estrutura ITO/Complexo de Ru (II)/Al.

Composto presente na EL do dispositivo	Potencial de injeção de portadores de carga (V)	Potencial “Turn-on” (V)	Eletroluminescência (nm)
$\text{Ru}(\text{Bpy})_3$	2,9	3,8	608
$\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$	4,8	6,5	-

### 3.3 Estudos de Mobilidade

O efetivo transporte dos portadores de carga no interior dos semicondutores orgânicos, vital para o bom funcionamento de OLEDs, é fortemente influenciado pela mobilidade. Portanto, determinar a mobilidade dos portadores de carga dos compostos orgânicos

empregados em dispositivos eletroluminescentes é de suma importância para a compreensão dos mecanismos intrínsecos do seu funcionamento.

O Tempo de Voo (TOF – Time of Flight) e Extração da Corrente pelo Aumento Linear da Tensão (CELIV – Current Extraction by Linear Increasing Voltage) são as técnicas convencionais mais utilizadas atualmente para se determinar diretamente a mobilidade dos portadores de carga de semicondutores orgânicos. Na medida de TOF, um filme espesso (da ordem de alguns  $\mu\text{m}$ ) do semicondutor orgânico é colocado entre dois eletrodos, sendo pelo menos um deles semitransparente. Em seguida, uma fina camada de portadores de carga (pares elétron-buraco) é gerada junto à superfície do eletrodo semitransparente através de um laser de curta duração cujo comprimento de onda é fortemente absorvido pela amostra. A polaridade da tensão aplicada determina a direção do campo elétrico, e portanto, a polaridade dos portadores de carga cujo transporte será investigado. Sob a influência do campo elétrico aplicado entre os eletrodos, os portadores positivos/negativos são guiados através do semicondutor até o eletrodo oposto, enquanto os portadores negativos/positivos combinam rapidamente com as cargas presentes no eletrodo iluminado. Os portadores de carga que atravessam o material são monitorados e o tempo de trânsito médio é medido. A partir dele, a mobilidade pode então ser calculada. A CELIV é semelhante à TOF, com exceção de que o filme do semicondutor orgânico não precisa ser espesso e os portadores de carga são gerados em todo o volume da amostra. Dessa forma, uma das vantagens da técnica de CELIV é o fato de que ela pode ser realizada na própria estrutura do dispositivo. Contudo, diferentemente da TOF onde se pode obter a mobilidade de ambos os portadores individualmente, a técnica de CELIV não permite distinguir a polaridade do portador extraído [88]. Independente da polaridade da tensão aplicada, a princípio, os portadores majoritários (mais rápidos) são extraídos.

Além das técnicas brevemente indicadas acima, também é possível analisar as características J/V dos dispositivos de diodo para obter a mobilidade dos portadores através de ajustes teóricos no regime SCLC – limitado por armadilhas. Neste regime, para uma dependência quadrática da densidade de corrente com a tensão, assumindo que os contatos são ôhmicos e que o filme orgânico é livre de armadilhas, a equação de Mott-Gurney  $J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \theta \frac{V^2}{d^3}$  (6) é aplicada.

Nas medidas J/V realizadas neste trabalho, a dependência quadrática da corrente com a voltagem não foi observada. Assim, a fim de modelar o regime SCLC – limitado por armadilhas observado

experimentalmente, um modelo teórico [26,89] desenvolvido durante a tese de doutorado de Juliana Eccher em colaboração com o Prof. Dr. Gregório C. Faria, do Instituto de Física de São Carlos – USP, foi aplicado para determinar a mobilidade dos portadores de carga dos compostos  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ . Este modelo foi desenvolvido com base no modelo de Bäessler [90], o qual assume que o movimento dos portadores de carga em um sólido desordenado pode ser descrito por uma mobilidade dependente do campo elétrico dentro de uma densidade de estados gaussiana:

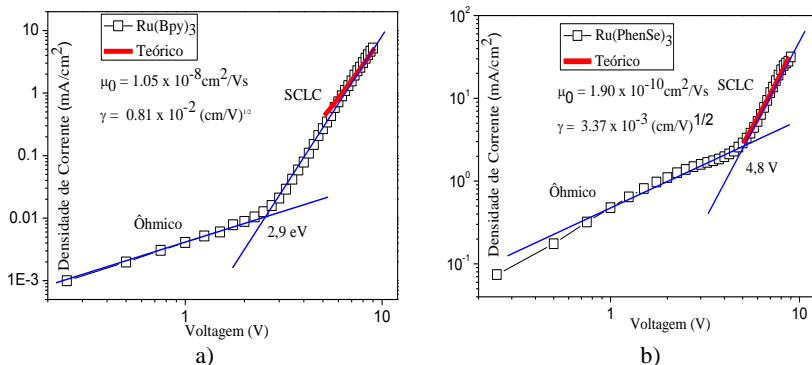
$$\mu = \mu_0^* e^{-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2} e^{\gamma\sqrt{E}} = \mu_0(T) e^{\gamma\sqrt{E}} \quad (9)$$

onde  $\mu_0$  é a mobilidade dos portadores de carga no campo elétrico zero,  $\sigma$  é a largura da densidade de estados gaussiana,  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura,  $E$  é o campo elétrico e  $\gamma$  remete ao coeficiente de Poole-Frenkel, o qual representa a simetria dos poços potenciais gerados pelo campo elétrico. O modelo elaborado na tese de Juliana foi obtido a partir da combinação das equações  $J = \sigma E = n(x)e\mu(E)E(x)$  (4), da equação de Poisson e da equação 9, as quais resultaram na seguinte relação entre a posição  $x$  e a intensidade do campo elétrico  $E$ :

$$x = 2 \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{J} \mu_0 \frac{1}{\gamma^4} e^{\gamma\sqrt{E}} \left( \gamma^3 E^{3/2} - 3\gamma^2 E + 6\gamma E^{1/2} - 6 \right) \quad (10)$$

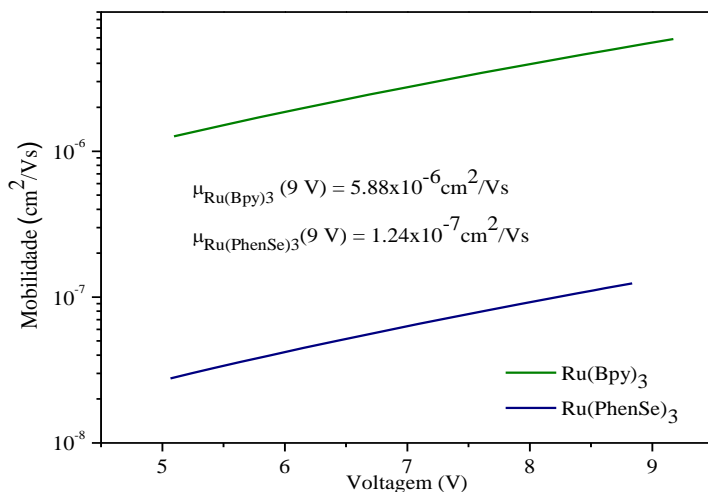
A relação final de  $J/V$  foi obtida através da integração do campo elétrico em relação à  $x$ . Os parâmetros livres  $\mu_0$  e  $\gamma$  são então extraídos a partir do ajuste teórico às curvas  $J/V$  experimentais e posteriormente utilizados na equação 9 para obter a mobilidade dos portadores de carga em função da voltagem aplicada [26, 89]. O modelo foi desenvolvido e aplicado às curvas experimentais utilizando-se o programa Mathematica 9.0.

A figura 44 apresenta as curvas  $J/V$  experimentais em escala log-log, os ajustes teóricos (linha sólida vermelha) e os valores de  $\mu_0$  e  $\gamma$  obtidos para os compostos  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  na estrutura do dispositivo: ITO/Complexo de Ru (II)/Al. O ajuste teórico no regime SCLC – limitado por armadilhas para ambos os compostos mostra boa concordância com os dados experimentais para o intervalo de voltagem de 5 a 9 V. Percebe-se que o valor do coeficiente de Poole-Frenkel,  $\gamma$ , é maior para o dispositivo com  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ , revelando que o transporte via hopping é facilitado neste complexo.



**Figura 44:** Curvas J/V experimentais em log-log para os dispositivos com **a)** Ru(Bpy)<sub>3</sub> e **b)** Ru(PhenSe)<sub>3</sub>. As linhas vermelhas indicam os ajustes teóricos no regime SCLC – limitado por armadilhas.

Os valores de mobilidade obtidos estão apresentados na figura 45, a partir da qual é possível perceber que a mobilidade do composto Ru(Bpy)<sub>3</sub> é mais de uma ordem de grandeza maior do que a mobilidade do Ru(PhenSe)<sub>3</sub> em todo o intervalo do ajuste. Em 9 V, a mobilidade do composto Ru(Bpy)<sub>3</sub> é  $5.88 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , enquanto a do composto Ru(PhenSe)<sub>3</sub> é  $1.24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .



**Figura 45:** Mobilidade em função da voltagem aplicada para os compostos Ru(Bpy)<sub>3</sub> e Ru(PhenSe)<sub>3</sub>, no intervalo de 5 a 9 V.



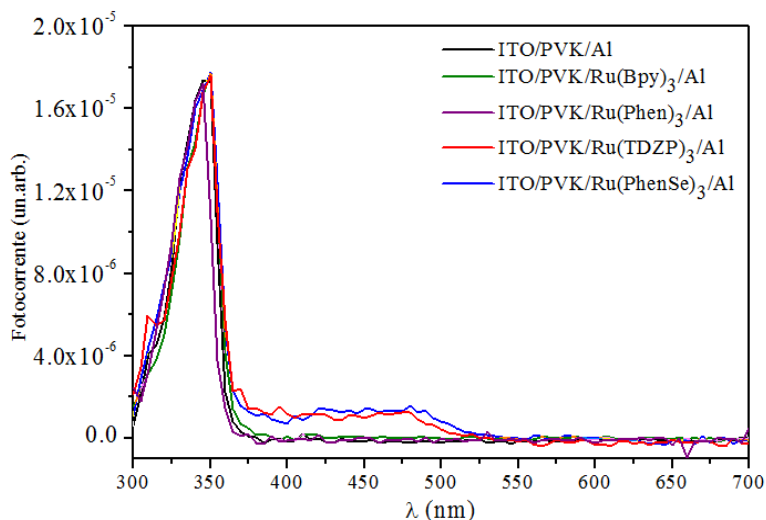
Os resultados de mobilidade obtidos estão de acordo com os valores encontrados para compostos similares [33]. Eles corroboram com a hipótese de que os OLEDs com o composto  $\text{Ru(PhenSe)}_3$  apresentam resultados de potência de radiação inferiores aos que empregam  $\text{Ru(Bpy)}_3$  por conta da baixa mobilidade.

### 3.4 Propriedades de Fotocorrente

Um estudo em três dos ligantes orgânicos Phen, TDZP e PhenSe, paralelo a este trabalho, indicou que o PhenSe apresenta propriedade de fotocondutividade. Esta singularidade foi atribuída ao fato deste ligante apresentar um estado excitado no tripleto devido ao forte SOC com um tempo de vida três ordens de grandeza maior do que o estado singleto presente nos demais [79]. Este estudo motivou a investigação de tais propriedades nos complexos de Ru que contém estes ligantes conjugados.

A fotocorrente consiste da produção de corrente elétrica devido à incidência de luz. Quando a luz incide na região ativa de um dispositivo de estrutura ânodo/semicondutor/cátodo uma parcela é absorvida (de acordo com o  $E_g$  do semicondutor) e éxcitons são gerados. Uma parte destes éxcitons decai não radioativamente, enquanto a outra se difunde no material e é transportada para uma região de transferência de carga, geralmente na fronteira entre camadas ou na interface entre o semicondutor orgânico e o metal. Nesta região, ocorre a separação das cargas, que são transportadas para os eletrodos, gerando corrente.

A resposta de fotocorrente foi analisada a partir das estruturas de diodo ITO/PVK(55 nm)/Complexo de Ru (II) (20 nm)/Al(100 nm) e ITO/PVK(55 nm)/ Al(100 nm) com 6 mm de área ativa, fabricados conforme a seção 2.3.3. Em ambiente de laboratório escurecido, luz foi incidida sobre as amostras a partir uma lâmpada de xênon (Oriek, 150 W) de potência de 100 W, medida com um fotodiodo calibrado. Um monocromador óptico permitiu que comprimentos de onda na faixa entre 300 e 700 nm fossem incididos paulatinamente, com variação de 1 nm/s, enquanto a fotocorrente foi medida com um eletrômetro Keithley 2400 sem aplicação de potencial externo. Os resultados são apresentados na figura 46.



**Figura 46:** Fotocorrente em função do comprimento de onda incidido para os dispositivos de estrutura ITO/PVK(55 nm)/Complexo de Ru (II) (25 nm)/Al(100 nm) e ITO/PVK(55 nm)/ Al(100 nm).

O perfil das curvas na figura 46 mostra a dependência de fotocorrente em relação ao comprimento de onda da luz incidida. A banda sobressalente em torno de 345 nm para todas as estruturas corresponde à reposta de fotocorrente do PVK e concorda com o seu espectro de absorção [91]. Outra banda, menos intensa, no perfil das curvas dos dispositivos que contém Ru(TDZP)<sub>3</sub> e Ru(PhenSe)<sub>3</sub> com máximo em 450 nm provavelmente é uma resposta de fotocorrente destes, já que estão de acordo com o seu espectro de absorção. Possivelmente estes complexos apresentam um tempo de vida no estado tripleto maior que os demais, o que permite ao éxciton se difundir e separar as cargas, que geram corrente.

Em suma, os resultados indicam que os complexos Ru(TDZP)<sub>3</sub> e Ru(PhenSe)<sub>3</sub> têm atividade fotovoltaica, tal como também foi observado para os ligantes PhenSe num estudo anterior [79].

## CONCLUSÃO

A síntese dos complexos de  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{Phen})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  foi muito bem sucedida e apresentou bom rendimento. As técnicas de espectroscopia de infravermelho (IV), espectroscopia Raman e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1\text{H}$  RMN) confirmaram a estrutura química dos complexos formados por um íon central de Ru com ligantes orgânicos conjugados, enquanto a espectrometria de massa de alta resolução (HRMS) ratificou as suas massas, estando de acordo com o valor calculado. As medidas de termogravimetria demonstraram ótima estabilidade térmica em temperatura ambiente para todos os complexos, de modo que a degradação dos componentes orgânicos ocorreu apenas para temperatura superiores a  $350^\circ\text{C}$ . A espectroscopia de UV-vis realizada em solução e filme permitiu conhecer os picos de absorção e emissão, evidenciando bandas largas de absorção em torno de 450 nm para absorção e emissão em torno de 600 nm (vermelho-alaranjado) atribuídas às transições de caráter MLCT, típicas dos complexos de Ru (II). Os valores do band gap ( $E_g$ ) ótico, estimados a partir dos espectros de absorção, foi de 2,5 eV para todos os compostos. O rendimento quântico, estimado a partir do espectro de emissão, mostrou maiores valores para o complexo de  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ , muito próximos dos valores encontrados para o  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ . Nos compostos com ligantes orgânicos fenantrolínicos foi possível observar que o rendimento quântico aumenta com a presença de átomos pesados (calcogêneos) no ligante, caso do S e Se. As propriedades eletroquímicas foram investigadas a partir da voltametria cíclica (CV), de modo que apenas o complexo  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  apresentou processos de oxidação e redução reversíveis. A partir dos voltamogramas foram estimados níveis de energia do HOMO, LUMO e  $E_g$  similares para todos os complexos. As propriedades até aqui ressaltadas, aliadas a baixa rugosidade (RMS) observada com um microscópio de força atômica (AFM) nos filmes processados via spin-coating, indicam que todos os complexos de Ru (II) investigados neste trabalho apresentam as características necessárias para aplicação como camada ativa em dispositivos orgânicos eletro-ópticos.

Os dispositivos de estrutura ITO/PVK/Complexo de Ru (II)/Al permitiram analisar e comparar os quatro compostos entre si quando aplicados em OLEDs. Em todos os casos, as curvas J/V apresentaram um regime ôhmico para baixos potenciais aplicados e um regime SCLC limitado por armadilhas para potenciais mais altos, típicos de OLEDs. O

primeiro está relacionado à mobilidade de portadores intrínsecos e o segundo a injeção de cargas a partir dos eletrodos. Os espectros de eletroluminescência dos complexos foram muito semelhantes aos de fotoluminescência, com uma banda larga (~140 nm) em torno de 600 nm (vermelho-alaranjado) proveniente das transições de caráter MLCT, com exceção do dispositivo de  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$ , para o qual a eletroluminescência não foi medida por ser muito baixa. Os complexos de  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  também foram empregados numa estrutura simples de diodo sem a presença do PVK (ITO/Complexo de Ru (II)/Al). Observou-se que as propriedades emissivas destes foram melhores que dos dispositivos contendo PVK. Isso pode estar relacionado com a diminuição da espessura do dispositivo e com um aumento da barreira de injeção de buracos a partir do ITO no potencial direto. A diminuição da espessura favorece a mobilidade dos portadores de carga devido ao aumento do campo elétrico. O aumento das barreiras de injeção proporciona uma injeção de portadores de cargas mais balanceada na EL e impede que a recombinação ocorra muito próximo ao eletrodo de Al, evitando a aniquilação da emissão, já que a mobilidade de buracos é maior que a de elétrons para estes compostos.

Dentre os dispositivos construídos, o que empregava apenas uma camada de  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$  entre os eletrodos apresentou a maior potência de radiação e menor valor de potencial elétrico de operação. Resultado semelhante era esperado para o dispositivo com apenas uma camada de  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  entre os eletrodos, devido ao alto rendimento quântico resultante do forte acoplamento spin-órbita. Entretanto, ele não foi observado. Para tentar entender este fato, um modelo teórico foi utilizado para estimar a mobilidade de portadores de carga injetados na estrutura simples a partir das curvas J/V. Um valor significativamente menor de mobilidade foi obtido para o  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  em relação ao  $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ , o que sugere que o valor inferior de potência de radiação do  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  pode estar relacionado à baixa mobilidade dos portadores de carga neste complexo.

Um breve estudo de fotocorrente nas estruturas de diodo com o PVK mostrou que os complexos inéditos ( $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$ ) apresentam fotocorrente mais pronunciada que os demais na região de absorção. Possivelmente estes complexos apresentam um tempo de vida no estado tripleto maior que os demais, o que permite ao éxciton se difundir e separar as cargas, e indica que podem ser explorados em aplicações fotovoltaicas.

O intento de sintetizar, caracterizar e aplicar como camada ativa em OLEDs os complexos de Ru foi muito bem sucedido. Os resultados

obtidos são coerentes aos descritos na literatura para complexos de Ru (II) análogos aos aqui estudados. Vale ressaltar que os complexos de  $\text{Ru}(\text{TDZP})_3$  e  $\text{Ru}(\text{PhenSe})_3$  são inéditos e foram extensivamente caracterizados. Esta é uma das principais contribuições deste trabalho, que dispõe novos materiais voltados para aplicações na área de eletrônica orgânica (entre outras), que é uma área em ascensão e de suma importância para o desenvolvimento científico e tecnológico do País. Além disso, o trabalho, que é de caráter interdisciplinar e uniu esforços de químicos e físicos sobre um mesmo tema, alavancou novas e importantes colaborações científicas entre os grupos de pesquisa envolvidos. É importante salientar ainda que o desenvolvimento deste trabalho permitiu o envolvimento com diversas técnicas de caracterização, o que certamente contribuiu para uma formação científica mais abrangente.

Os resultados prévios obtidos neste trabalho sugerem perspectivas de continuidade:

- Realizar outros processos de síntese indicados na literatura com alteração do contraíon no intuito de obter complexos solúveis em solventes comuns a polímeros semicondutores que podem ser utilizados como matriz;
- Resolver completamente a estrutura cristalina dos complexos inéditos a partir de técnicas disponíveis, como raio-x de monocristal ou de pó;
- Estudar e determinar com maior profundidade os processos de transferência de energia envolvidos nos mecanismos de emissão;
- Aprimorar e otimizar o desempenho dos OLEDs através do emprego de camadas adicionais na estrutura do dispositivo, como camadas injetoras e transportadoras de elétrons;
- Determinar experimentalmente a mobilidade dos complexos estudados a fim de confirmar os resultados teóricos obtidos;
- Empregar e explorar com mais profundidade as potencialidades dos complexos inéditos em dispositivos fotovoltaicos.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ruiz, C.; Garcia-Frutos, E. M.; Hennrich, G.; Gomez-Lor, B. Organic Semiconductors toward Electronic Devices: High Mobility and Easy Processability. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 11, p. 1428-1436. 2012.
- [2] Santos, G.; Fonseca, F. J.; Andrade, A. M.; Patrocínio, A. O. T.; Mizoguchi, S. K.; Murakami, N. Y.; Peres, M.; Simões, W.; Monteiro, T.; Pereira, L. Opto-electrical properties of single layer flexible electroluminescence device with ruthenium complex. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 19, p. 2571-2574. 2008.
- [3] Koichi, K.; Kinori, K.; Takuji, H. Synthesis and spectral properties of complex ruthenium (II) based on 2,2'-bipyridines modified by a perylene chromophore. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 40, p. 5514 - 5517. 2013.
- [4] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. J. Electroluminescence in organic crystals. **Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 8, p. 2042-2043. 1963.
- [5] Hideki, S.; Edwin, J. L.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene. **Journal Chemical Society Chemical Communications**, n. 16, p. 578-580. 1977.
- [6] Tang, C. W.; Vanslyke, S.A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 12, p. 913-915. 1987.
- [7] Stark, P.; Westling, D. OLED – Evaluation and clarification of the new Organic Light Emitting Display technology [Tese]. Stockholm. 2002.
- [8] Friend, R.; Burroughes, J.; Bradley, D.; WO Patent 90/13 148, 1990. R. Friend, J. Burroughes; D. Bradley; US Patent 5 247 190, 1993.
- [9] <http://www.pioneer.co.jp/index-e.html>, disponível em 08/04/2015.

[10] Yersin, H. Transition Metal and Rare Earth Compounds: Excited States, Transitions, interactions. **Topics in Current Chemistry Springer**, v. 241, p. 1–26. 2004.

[11] Kawamura, Y.; Goushi, K.; Brooks, J.; Brown, J. J.; Sasabe, H.; Adachi, C.; 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir (III) complexes in organic semiconductor films. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 7. 2005.

[12] Lowry, M. S.; Bernhard, S. Synthetically tailored excited states: phosphorescent, cyclometalated iridium(III) complexes and their applications. **Chemistry European Journal**, v. 12, n. 31, p. 7970–7977. 2006.

[13] Lamansky, S. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization and use in organic light emitting diodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 18, p. 4304–4312. 2001.

[14] Santos, G.; Fonseca, F.; Andrade, A. M.; Patrocínio A. O. T.; Mizoguchi, S. K.; Iha, N. Y.; Peres, L.; Monteiro, T.; Pereira, L. Development and characterization of light-emitting diodes (LEDs) based on ruthenium complex single layer for transparent displays. **Physical Status Solidi**, v. 205, n. 8, p. 2057-2060. 2008.

[15] Lee, J. K.; Yoo, D. S.; Handy, E. S.; Rubner, M. F. Thin-Filme Light-Emitting Devices From an Electroluminescent Ruthenium Complex. **Applied Physics Letters**. v. 69, n. 12, p. 1686-1688. 1996.

[16] Frank, G.; Bard, A. J. Solid-State Organic Light-Emitting Diodes Based on Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes. **American Chemical Society**, v. 122, n. 30, p. 7426-7427.2000.

[17] Hyo B.;, Kim, J.; Yun, S.; Lee, J.; Park, B.; Tak, K. B. Synthesis of Ru heteroleptic complexes (II) coupled with 1,3-dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-7, 8-diazacyclopenta [1] phenanthren-2-one and application in dye-sensitized solar cells. **Synthetic Metals**, v. 198, p. 260-266. 2014.

[18] Andrews, R. S.; Becker, J. J.; Gagné, M. R.; Intermolecular Addition of Glycosyl Halides to Alkenes Mediated by Visible Light.



**Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 40, p. 7274-7276. 2010.

[19] Wang, L.; Fine, D.; Sharma, D.; Torsi, L.; Dodabalapur, A. Nanometer-scale organic field-effect transistors and polymer as chemical sensors. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, n. 2, p. 310-321. 2006.

[20] McGee, K. A.; Veltkamp, D. J.; Marquardt, B. J.; Mann, K. R.; Porous Crystalline Complexes are Oxygen Sensors. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 49, p. 15092–15093. 2007.

[21] Abdel, A. A. A.; Elbadawy, H. A. Spectral, electrochemical, capacity, antioxidant and antibacterial studies of novel DNA binding Ru (III) complex thermal Schiff base. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectra**, v. 124, p. 404-415, 2014.

[22] <http://www.pdfdrive.net/preparation-of-an-organic-light-emitting-diode-e7037423.html>, disponível em 9/04/2015.

[23] Inokuchi, H. The discovery of organic semiconductors. Its light and shadow. **Organic Electronics**, v. 7, n. 2, p. 62-76. 2006.

[24] Kittel, C. Introdução à Física do Estado Sólido. 8ª Ed. São Paulo: LTC, 2006.

[25] Quirino, W. G. Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ - dicetonatos de Terras-Raras [Tese]. Rio de Janeiro: PUC, 2007.

[26] Eccher J. Cristais Líquidos Discóticos Como Semicondutores Orgânicos para Aplicações Eletrônicas [Tese]. Florianópolis: UFSC, 2014.

[27] <http://goldbook.iupac.org>, disponível em 15/04/2015.

[28] Becker, R. S. Theory and Interpretation of fluorescence and phosphorescence. USA: John Wiley and Sons, 1969.

[29] Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. **Physical Review B**, v. 60, n. 20. 1999.

[30] Valeur, B. Molecular Fluorescence: Principles and Applications. USA: Wiley-VCH Verlag, 2001.

[31] Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.; Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 11, p. 2095-2106. 1999.

[32] Yersin, H. Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials. USA: Wiley, 2008.

[33] Pereira, L. Organic Light-Emitting Diodes: the Use of Rare-Earth and Transition Metals. USA: Hardcover, 2012.

[34] Baldo, M. A.; Forrest, S. R. Transient analysis of organic electrophosphorescence: transient analysis triplet energy transfer. **Physical Review B**, v. 62, n. 16, p. 10958-10966. 2000.

[35]  
[http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy/Derivation\\_of\\_Laporte\\_Rule](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Derivation_of_Laporte_Rule), disponível em 16/04/2015.

[36] Chweiger, A.; Jeschke, G., Principles of pulse electron paramagnetic resonance. Oxford University Press: Oxford, 2001.

[37] Tarr, D. A.; Miessler, G. L. Inorganic Chemistry. 4nd. USA: 2010.

[38] Chen, B. J.; Lai, W. Y.; Gao, Z. Q.; Lee, C. S.; Lee, S. T.; Gambling, W. A. Influence of Minority Carrier Mobility on Organic Electroluminescent Device Characteristics **Applied Physics Letters**, v. 30, n. 1, p. 568-570. 1999.

[39] Zou, Y.; Deng, Z.; Xu, D.; Lü, Z.; Yin, Y.; Du, H.; Chen, Z.; Wang, Y. Enhanced brightness of organic light-emitting diodes based on Mg:Ag cathode using alkali metal chlorides as an electron injection layer. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 2, p. 414-417. 2012.

[40] Szlachcic, P.; Danel, K. S.; Gryl, M.; Stadnicka, k.; Usatenko, Z.; Nosidlak, N.; Lewinska, G.; Sanetra, Znik, W. K. Organic light emitting diodes (OLED) based on helical structures containing 7-membered fused rings, **Dyes and Pigments**, v. 114, p. 184-195. 2015.

[41] Pu, Y.; Yoshizaki, M.; Akiniwa, T.; Nakayama, K.; Kido, J.; Dipyrenylpyridines for electron-transporting materials in organic light emitting devices and their structural effect on electron injection from LiF/Al cathode. **Organic Electronics**, v. 10, n. 9, p. 877-882, 2009.

[42] Pereira, A. Desenvolvimento de Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz [dissertação]. Florianópolis: UFSC, 2010.

[43] Kim, H.; Gilmore, C. M.; Piqué, A.; Horwitz, J. S.; Mattoussi, H.; Murata, H.; Kafafi, Z. H.; Chrisey, D. B. Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n.11, p. 6451-6461.1999.

[44] Takao, N.; Yukihiro, M.; Osami O. Electrical and optical properties of vacuum-evaporated indium-tin oxide films with high electron mobility. **Thin Solid Films**, v. 192, n. 1 p. 17-25. 1990.

[45] Lei, P. H.; Hsu, C. M.; Fan, Y. S. Organic light emitting diodes in a flexible polyether sulfone (PES) substrate using Al-doped ZnO grown anode by plasma-enhanced metalorganic deposition dual system. **Organic Electronics**, v. 14, n. 1, p. 236-249. 2013.

[46] Kim, S. Y.; Kim, J. J. Outcoupling efficiency of organic light emitting diodes employing graphene as the anode. **Organic Electronics**, v.13, n. 6, p. 1081-1085. 2012.

[47] Wan, A. S.; Mäkinen, A. J.; Lane, P. A.; Kushto, G. P.; Photoemission study of direct hole injection into Alq3 by PEDOT:PSS polymer anode. **Chemical Physics Letters**, v. 446, n. 6, p. 317-322. 2007.

[48] Silva, V. M.; Pereira, L. The nature of the electrical conduction and light emitting efficiency in organic semiconductors layers: The case of [m-MTDATA] – [NPB] – Alq3 OLED. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 50, p. 5429-5436. 2006.

[49] Duvenhage, M. M.; Visser, H. G.; Ntwaeaborwa, O. M.; Swart, H. C. The effect of electron donating and withdrawing groups on the morphology and optical properties of Alq3. **Physica B: Condensed Matter**, v. 439, p. 46-49.2014.

[50] Kim, T.; Lim, S.; Park, S.; Han, C. J.; Lee, M. H. Polynorbornene Copolymer with Side-Chain Triarylborane and Iridium(III) Groups: An Emissive Layer Material with Electron Transporting Properties for PhOLEDs. **Polymer**, v. 66, p. 67-75. 2015.

[51] Ohshita, J.; Tada, Y.; Kunai, A.; Harima, Y.; Kunugi, Y. Hole-injection properties of annealed polythiophene films to replace PEDOT-PSS in multilayered OLED systems, **Synthetic Metals**, v. 159, n. 4, p. 214-217. 2009.

[52] Xia, H. Highly efficient red phosphorescent light-emitting diodes based on ruthenium (II) complex-doped semiconductive polymers. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 290-292. 2004.

[53] Fowler, R. H.; Nordheim, L. Electron Emission in Intense Electric Fields. Proc. of the Royal Soc. of London A: Mathematical. **Physical and Engineering Sciences**, v. 119, n. 781, 1928.

[54] Lamb, D. Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films. London: Methuen and Co., 1967.

[55] Paredes, Y. Desenvolvimento e caracterização de dispositivos fosforescentes baseados em compostos orgânicos de baixo peso molecular [Tese]. Rio de Janeiro: PUC, 2012.

[56] Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R.; Su, W. P.; Solitons in conducting polymers. **Reviews of Modern Physics**, v. 60, n. 3, p.781-850. 1988.

[57] Kao, K. C.; Hwang, W. Electrical Transport in Solids. Oxford: Pergamon,1981.

[58] Koehler M. **Modelação das Propriedades Elétricas de Dispositivos de Polímeros Conjugados** [Tese]. Florianópolis: UFSC, 2000.

- [59] Blom, P. W. M.; deJong, M. J. M.; vanMunster, M. G. Electricfield and temperature dependence of the hole mobility in poly(pphenylene vinylene). **Physical Review B**, v. 55, n. 2, p. R656-R659. 1997.
- [60] Mott, N. F.; Gurney, R. W. **Electronic processes in ionic crystals**. 2d ed., New York: Dover Publications, 1964.
- [61] Damrauer, N. H.; Boussie, T. R.; Devenney, M.; McCusker, J. K. Effects of Intraligand Electron Delocalization, Steric Tuning, and Excited-State Vibronic Coupling on the Photophysics of Aryl-Substituted Bipyridyl Complexes of Ru(II). **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 35, p. 8253-8268. 1997
- [62] Braga, H. Síntese e Estudo das Propriedades Fotofísicas do Ligante [1,2,5]Selenodiazol[3,4-F][1,10]Fenantrolina e seus Complexos de Ferro (II) e Európio (III) [Tese]. Florianópolis: UFSC, 2014.
- [63] Dreyse, P.; Loeb, B.; Soto-Arriaza, M.; Tordera, D.; Ortí, E.; Serrano-Pérez, J. J.; Bolink, H. J. Effect of free rotation in polypyridinic ligands of Ru(II) complexes applied in light-emitting electrochemical cells. **Dalton Transactions**, v. 42, n.43, p.15502-15513. 2013.
- [64] Grazulevicius, J. V.; Strohmriegl, P.; Pielichowski J.; Pielichowski, K.; Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 9, p. 1297-1353. 2003.
- [65] Pearson, J. M.; Stolka M. Poly(N-vinylcarbazole). Polymer Monographs, Vol. 61. New York: Gordon and Breach; 1981.
- [66] Dawson, K.; Lovera, P.; Iacopino, D.; O'Riordan, A.; Redmond, G. Multi-colour emission from dye doped polymeric nanotubes by host-guest energy transfer. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 40, p. 15995-16000. 2011.
- [67] Nam, N. P. H.; Cha, S. W.; Kim B. S.; Choies, H.; ChoiD, S.; Jin, J. Photoluminescence and electroluminescence properties of poly(9-vinylcarbazole) doped with anthracence derivatives containing

bis(ethynylphenyl oxadiazole) or bis(vinylphenyl oxadiazole) substituents. **Synthetic Metals**, v. 130, n. 3, p. 271-277. 2002.

[68] Jiang, X.; Liu, Y.; Song, X.; Zhu, D. Organic light-emitting diodes made with poly (N-vinylcarbazole) (PVK) and 8-hydroxyquinoline aluminium (Alq3). **Synthetic Metals**, v. 87, n. 3, p. 175-178. 1997.

[69] Li-Chan, E. C. Y. The applications of Raman spectroscopy in food science. **Trends in Food Science & Technology**, v. 7, n. 11, p. 361-370.1996.

[70] Sala O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho. São Paulo: Unesp, 1996.

[71] Hoffman, E.; Stroobant, V. Mass spectrometry principles and applications. 3<sup>a</sup>ed ed. [S.l.]: Wiley, 2007.

[72] Perkinelmer, "Thermogravimetric Analysis (TGA): A Beginner's Guide", perkinelmer.com - TGABeginnersGuide.pdf, visitado em 25/05/2015.

[73] Hellström, S.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. Structure-property relationships of small bandgap conjugated polymers for solar cells. **Dalton Transactions**, n. 45, p. 10032-10039, 2009.

[74] Brouwer, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution. **Pure Applied Chemistry**, v. 83, n. 12, p. 2213–2228. 2011.

[75] Zhu, R.; Wen, G. A.; Feng, J. C.; Chen, R. F.; Zhao, L.; Yao, H. P.; Fan, Q. L.; Wei, W.; Peng, B.; Huang, W. Di-channel polyfluorene containing spiro-bridged oxadiazole branches. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n. 21, p. 1729-1735. 2005.

[76] Gagné, R. R.; Koval, C. A.; Lisensky, G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. **Inorganic Chemistry**, v.19, n. 9, p. 2854-2855, 1980.

[77] Seguy, I.; Jolinat, P.; Destruel, P.; Farenc, J.; Mamy, R.; Bock, H.;Ip, J.; Nguyen, T. P. Red organic light emitting device made from

triphenylene hexaester and perylene tetraester. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 10, p. 5442-5448. 2001.

[78] Watson, W. H.; Williams R. J.; Stemple N. R. The crystal structure of Tris(Acetylacetonato)(1,10-Phenanthroline) Europium(III). **Journal Inorganic Chemistry**, v.38, n. 34, 501-508. 1972.

[79] Braga, H.; Salla, C. A. M.; Bechtold, I. H.; Bortoluzzi, A. J.; Souza, B.; Gallardo, H.; The effect of spin-orbit coupling on selenadiazolo- and thiadiazolo-fused 1, 10-phenanthrolines. **Dyes and Pigments**, v. 117, p. 149-156. 2015.

[80] Wang, L.; Zhu, H.; Zhai, W.; Cai, F.; Liu, X.; Yang, H. Study of a novel gel electrolyte based on poly-(methoxy/hexadecyl-poly(ethylene glycol) methacrylate) co-polymer plasticized with 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. **RSC Advances**, v. 4, n. 68, p. 36357-36365. 2014.

[81] Ellahit, S. B.; Nester, R. E. Waveguide Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ . **Analytical Chemistry**, v. 67, n.1, p. 108-113. 1995.

[82] Stacy, A. M.; Van Duyne, R. P. Surface enhanced raman and resonance raman spectroscopy in a non-aqueous electrochemical environment: tris(2,2'-bipyridine)ruthenium (II) adsorber on silver from acetonitrile. **Chemical Physics Letters**, v. 102, n. 4. 1983.

[83] Pringle, J. M.; Adebahr, J.; MacFarlane, D. R.; Forsyth M. Unusual phase behaviour of the organic ionic plastic crystal N,N-dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 1, p. 7234-7240. 2010.

[84] Lai, S.; Jung-Wei, L.; Yu-Min, H.; Min-Jie, H.; Hung, C. C.; I-Chia, C. Characterization of  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  and  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2 \text{bpy}]^+$  by infrared, Raman spectra and surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 3, p. 332-338. 2011.

[85] Murali, S.; Sastri, C. V.; Maiya B. G. New mixed ligand complexes of ruthenium(II) that incorporate a modified phenanthroline ligand: Synthesis, spectral characterization and DNA binding. **Chemical Science**, v. 114, n. 4, p. 403-415. 2002.

[86] Yang, L. Y.; Shi, M. M.; Wang, M.; Chen, H. Z. Synthesis, electrochemical, and spectroscopic properties of soluble perylene monoimide diesters. **Tetrahedron**, v. 64, n. 22, p. 5404-5409. 2008.

[87] Barbante, A.; Gregory, J.; Hogan, A.; Hughes, A.; Andrew, B. Solid state spectroelectrochemistry of microparticles of ruthenium diimine complexes immobilised on optically transparent electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, n. 4, v. 13. 2009.

[88] Coropceanu, V.; Cornil, J.; Silva Filho D.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Bre' das J. Charge Transport in Organic Semiconductors. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 926–952. 2007.

[89] Eccher J.; Faria G. C.; Bock H.; Seggern H.; Bechtold I. H. Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 11935–11943. 2013.

[90] Bassler, H. Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors - a Monte-Carlo Simulation study. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, v. 175, n. 1, p. 15-56. 1993.

[91] Wang, S.; Yang, S.; Yang, C.; Li, Z.; Wang, J.; Ge, W. Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) Photoconductivity Enhancement Induced by Doping with CdS Nanocrystals through Chemical Hybridization. **Journal of the Physical Chemistry B**, v. 104, n. 50 p. 11853-11858. 2000.